

Bibliographic Fields**Document Identity**

(19)【発行国】 日本国特許庁(JP)	(19) [Publication Office] Japan Patent Office (JP)
(12)【公報種別】 公開特許公報(A)	(12) [Kind of Document] Unexamined Patent Publication (A)
(11)【公開番号】 特開平11-28871	(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 11- 28871
(43)【公開日】 平成11年(1999)2月2日	(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1999 (1999) February 2*

Public Availability

(43)【公開日】 平成11年(1999)2月2日	(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1999 (1999) February 2*
------------------------------	--

Technical

(54)【発明の名称】 直描型水なし平版印刷版原版	(54) [Title of Invention] DIRECT DRAWING TYPE WATERLESS PLANOGRAFIC PRINTING PLATE ORIGINAL
(51)【国際特許分類第6版】 B41N 1/14 B41M 5/26 G03F 7/00 504 7/004 505 7/40 521 【FI】 B41N 1/14 G03F 7/00 504 7/004 505 7/40 521 B41M 5/26 S	(51) [International Patent Classification, 6th Edition] B41N 1/14 B41M 5/26 G03F 7/00 504 7/004 505 7/40 521 [FI] B41N 1/14 G03F 7/00 504 7/004 505 7/40 521 B41M 5/26 S
【請求項の数】 14	[Number of Claims] 14
【出願形態】 OL	[Form of Application] OL
【全頁数】 16	[Number of Pages in Document] 16

Filing**【審査請求】**

未請求

[Request for Examination]

(21)【出願番号】

特願平10-107937

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 10- 107937

(22)【出願日】

平成10年(1998)4月17日

(22) [Application Date]

1998 (1998) April 17*

Foreign Priority**(31)【優先権主張番号】**

特願平9-127307

(31) [Priority Application Number]

Japan Patent Application Hei 9- 127307

(32)【優先日】

平9(1997)5月16日

(32) [Priority Date]

1997 (1997) May 16*

(33)【優先権主張国】

日本(JP)

(33) [Priority Country]

Japan (JP)

Parties**Applicants****(71)【出願人】**

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

000003159

000003159

【氏名又は名称】

[Name]

東レ株式会社

TORAY INDUSTRIES INC. (DB 69-053-5422)

【住所又は居所】

[Address]

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

Tokyo Chuo-ku Nihonbashi Muro-machi 2-2-1

Inventors**(72)【発明者】**

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

市川 成彦

Ichikawa Narihiko

【住所又は居所】

[Address]

滋賀県大津市園山一丁目1番1号 東レ株式会
社滋賀事業場内Shiga Prefecture Otsu City Sonoyama 1-1-1 Toray Industries
Inc. Shiga Works (DB 70-452-5856) ***(72)【発明者】**

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

池田 憲正

Ikeda Norimasa

【住所又は居所】

[Address]

滋賀県大津市園山一丁目1番1号 東レ株式会
社滋賀事業場内Shiga Prefecture Otsu City Sonoyama 1-1-1 Toray Industries
Inc. Shiga Works (DB 70-452-5856) *

(72)【発明者】

【氏名】

河村 建

【住所又は居所】

滋賀県大津市園山一丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

Abstract

(57)【要約】

【課題】

感熱層中にニトロセルロースを含まず、レーザー照射する際に窒素酸化物を発生しない直描型水なし平版印刷版を得る。

【解決手段】

基板上に少なくとも感熱層、シリコーンゴム層をこの順に積層してなる直描型水なし平版において、該感熱層がエーテル/エステル結合およびエチレン性不飽和結合を有する化合物を含有することを特徴とする直描型水なし平版印刷版原版。

Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に少なくとも、感熱層およびシリコーンゴム層を順次積層してなる直描型水なし平版印刷版原版において、該感熱層が(I)(a)エステル結合および/またはエーテル結合および(b)エチレン性二重結合を有する化合物および(II)光熱変換物質を含有することを特徴とする直描型水なし平版印刷版原版。

【請求項 2】

基板上に少なくとも、感熱層およびシリコーンゴム層を順次積層してなる直描型水なし平版印刷版原版において、該感熱層が(I)(a)エステル結合および/またはエーテル結合および(b)エチレン性二重結合を有する化合物および(II)光熱変換物質を含有し、かつ架橋構造を有することを特徴とする請求項1記載の直描型水なし平版印刷版原版。

【請求項 3】

(72) [Inventor]

[Name]

Kawamura *

[Address]

Shiga Prefecture Otsu City Sonoyama 1-1-1 Toray Industries Inc. Shiga Works (DB 70-452-5856) *

(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

nitrocellulose is not included in heat sensitive layer , when laser illumination doing, the direct drawing type waterless planographic printing plate which does not generate nitrogen oxide is obtained.

[Means to Solve the Problems]

On base sheet laminating heat sensitive layer , silicone rubber layer at least in this order, direct drawing type waterless planographic printing plate original . which designates that it contains compound where said heat sensitive layer has ether /ester bond and ethylenically unsaturated bond in direct drawing type waterless planographic which becomes, as feature

[Claim(s)]

[Claim 1]

At least, sequential laminating heat sensitive layer and silicone rubber layer on base sheet ;direct drawing type waterless planographic printing plate original . which designates that said heat sensitive layer contains (I)(a) ester bond and/or ether bond and compound and (II) photothermal conversion substance which possess (b) ethylenic double bond in direct drawing type waterless planographic printing plate original which becomes, as feature

[Claim 2]

At least, sequential laminating heat sensitive layer and silicone rubber layer on base sheet ,direct drawing type waterless planographic printing plate original . which is stated in Claim 1 which designates that said heat sensitive layer contains (I)(a) ester bond and/or ether bond and compound and (II) photothermal conversion substance which possess (b) ethylenic double bond in direct drawing type waterless planographic printing plate original which becomes, at same time possesses crosslinked structure as feature

[Claim 3]

エステル結合および/またはエーテル結合およびエチレン性二重結合を有する化合物が、さらに水酸基を含有することを特徴とする請求項1または2に記載の直描型水なし平版印刷版原版。

【請求項4】

エステル結合および/またはエーテル結合およびエチレン性二重結合を有する化合物が、架橋反応により水酸基を生成する反応性の官能基をさらに含有することを特徴とする請求項1または2に記載の直描型水なし平版印刷版原版。

【請求項5】

架橋反応により水酸基を生成する反応性の官能基がエポキシ基、グリシジル基であることを特徴とする請求項4に記載の直描型水なし平版印刷版原版。

【請求項6】

エステル結合および/またはエーテル結合およびエチレン性二重結合を有する化合物が、エポキシ樹脂、エポキシアクリレート樹脂およびエポキシメタクリレート樹脂から選ばれる一種以上の化合物であることを特徴とする請求項1~5に記載の直描型水なし平版印刷版原版。

【請求項7】

基板上に少なくとも、感熱層およびシリコーンゴム層を順次積層してなる直描型水なし平版印刷版原版において、該感熱層が(I)エステル結合および/またはエーテル結合を有するポリマーおよび(II)光熱変換物質を含有することを特徴とする請求項1に記載の直描型水なし平版印刷版原版。

【請求項8】

感熱層がニトロセルロースを含有しないことを特徴とする請求項1~7に記載の直描型水なし平版印刷版原版。

【請求項9】

光熱変換物質がカーボンブラックであることを特徴とする請求項1~8に記載の直描型水なし平版印刷版原版。

【請求項10】

感熱層中のバインダー樹脂のガラス転移温度 T_g が0 deg C以下であることを特徴とする請求項1~9に記載の直描型水なし平版印刷版原

compound which possesses ester bond and/or ether bond and ethylenic double bond, furthermore the direct drawing type waterless planographic printing plate original, which is stated in Claim 1 or 2 which designates that hydroxy group is contained as feature

[Claim 4]

compound which possesses ester bond and/or ether bond and ethylenic double bond, direct drawing type waterless planographic printing plate original, which is stated in Claim 1 or 2 which designates that functional group of reactivity which forms hydroxy group with crosslinking reaction furthermore is contained as feature

[Claim 5]

direct drawing type waterless planographic printing plate original, which is stated in Claim 4 which designates that functional group of reactivity which forms hydroxy group with crosslinking reaction is epoxy group, glycidyl group as feature

[Claim 6]

compound which possesses ester bond and/or ether bond and ethylenic double bond, direct drawing type waterless planographic printing plate original, which is stated in Claim 1~5 which designates that it is a compound of one kind or more which is chosen from epoxy resin, epoxy acrylate resin and epoxy methacrylate resin as feature

[Claim 7]

At least, sequential laminating heat sensitive layer and silicone rubber layer on base sheet, direct drawing type waterless planographic printing plate original, which it states in Claim 1 which designates that it contains polymer and (II) photothermal conversion substance where said heat sensitive layer has (I) ester bond and/or ether bond in direct drawing type waterless planographic printing plate original which becomes, as feature

[Claim 8]

direct drawing type waterless planographic printing plate original, which is stated in Claim 1~7 which designates that heat sensitive layer does not contain nitrocellulose as feature

[Claim 9]

direct drawing type waterless planographic printing plate original, which is stated in Claim 1~8 which designates that photothermal conversion substance is carbon black as feature

[Claim 10]

direct drawing type waterless planographic printing plate original, which is stated in Claim 1~9 which designates that glass transition temperature T_{g} of binder resin in

版。

【請求項 11】

感熱層中のエステル/エーテル結合およびエチレン性二重結合を有する化合物の含有量が全感熱層組成物に対して5~70重量%であることを特徴とする請求項 1~10 に記載の直描型水なし平版印刷版原版。

【請求項 12】

感熱層の下層が青、緑、あるいは紫に着色していることを特徴とする請求項 1~11 のいずれかに記載の直描型水なし平版印刷版原版。

【請求項 13】

請求項 1~12 のいずれかに記載の直描型水なし平版印刷版原版を露光後、水または水を主成分とする液で現像してなる水なし平版印刷版。

【請求項 14】

請求項 13 に記載の現像済みの水なし平版印刷版に染色液を用い、露出している感熱層あるいはプライマー層を染色することを特徴とする水なし平版印刷版。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は湿し水を用いることなしに印刷が可能となる、水なし平版印刷版原版に関する物であり、特にレーザー光で直接製版できる直描型水なし平版印刷版原版に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

製版用フィルムを使用しないで、原稿から直接オフセット印刷版を作製する、いわゆるダイレクト製版は、熟練度を必要としない簡易性、短時間で印刷版が得られる迅速性、多様なシステムから品質とコストに応じて選択可能である合理性などの特徴を生かして、軽印刷業界のみでなく、一般オフセット印刷、グラビア印刷の分野に

heat sensitive layer is 0 deg C or less asfeature

[Claim 11]

ester /ether bond in heat sensitive layer and content of compound which possesses the ethylenic double bond direct drawing type waterless planographic printing plate original . which is stated in Claim 1 ~10 whichdesignates that they are 5 - 70 weight % vis-a-vis all heat sensitive layer composition as feature

[Claim 12]

direct drawing type waterless planographic printing plate original . which is stated in any of Claim 1 ~11 whichdesignates that bottom layer of heat sensitive layer has colored to blue , green , or the violet as feature

[Claim 13]

After exposing, developing direct drawing type waterless planographic printing plate original which is stated in the any of Claim 1 ~12 with liquid which designates water or thewater as main component , waterless planographic printing plate . which becomes

[Claim 14]

In developed waterless planographic printing plate which is stated in Claim 13 waterless planographic printing plate . which designates that heat sensitive layer or primer layer which has been exposed making use of the dyeing liquid , is dyed as feature

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention]

As for this invention printing becoming possible without using wetting water ,being something regarding waterless planographic printing plate original , it is something regarding the direct drawing type waterless planographic printing plate original which photoengraving it is possible directly with theespecially laser light .

[0002]

[Prior Art]

Not using production film , it produces offset printing edition directly from the original , so-called direct photoengraving utilizing rational characteristic or other featurewhich is a selectable from rapidity , diverse system where printing plate is acquired with the simplicity , short time which does not need degree of skill according to quality and cost,not to be only a light printing industry , has started to advance to also

も進出し始めている。

[0003]

特に最近では、プリプレスシステムやイメージセッター、レーザープリンターなどの出力システムの急激な進歩によって新しいタイプの各種平版印刷材料が開発されている。

[0004]

これらの平版印刷版を、製版方法から分類すると、レーザー光を照射する方法、サーマルヘッドで書き込む方法、ピン電極で電圧を部分的に印加する方法、インクジェットでインキ反発層またはインキ着肉層を形成する方法などが挙げられる。

なかでも、レーザー光を用いる方法は解像度、および製版速度の面で他の方式よりも優れています、その種類も多い。

[0005]

このレーザー光を用いる平版印刷版はさらに、光反応によるフォトンモードタイプのものと、光熱変換を行って熱反応を起こさせるヒートモードタイプの2つに分けられる。

[0006]

フォトンモードタイプとしては

- (1) フォトポリマーを用いた高感度 PS 版
- (2) 有機光導電体や酸化亜鉛を用いた電子写真式平版
- (3) 銀塩方式平版
- (4) 銀塩複合方式平版
- (5) 直描マスターなどがあり、ヒートモードタイプとしては
- (6) 热破壊方式平版が挙げられる。

[0007]

しかしながら、(1)の方式はレーザー光源に主としてアルゴンイオンレーザーを使用しているため装置が大型となり、また印刷版も高感度のフォトポリマーを使用しているため、印刷版の取り扱いに注意が必要で、なおかつ保存安定性も低下しやすいといった欠点がある。

[0008]

(2) の電子写真式平版は、明室で取り扱えるといった利点はあるが、感光層の帶電後2~5分の間で暗減衰が大きくなるため、帶電後短時間で露光現像処置をする必要があり、大判サイズを高

field of general offset printing, gravure printing.

[0003]

Especially recently, various planographic printing material of new type are developed with sudden progress of prepress system and image setter, [reezaapurinta] or other output system.

[0004]

When these planographic printing plate, classification are done from photoengraving method, method of irradiating laser light. Method of writing with thermal head. With pin electrode method partially imparting of doing voltage. You can list method etc which forms ink repelling layer or ink wearing meat layer with inkjet.

With methodological method image resolution calling photoengraving photoengraving velocity which uses [reezaa] the in comparison with other system system *time, type types it is even among them.

[0005]

planographic printing plate which uses this laser light furthermore, doing those and photothermal conversion of photon mode type with photoreaction, is divided into two of heat mode type which causes thermal reaction.

[0006]

As photon mode type

high sensitivity PS plate which uses (1) photopolymer
(2) organic photoconductor and electrophotographic planographic (3) silver system planographic which uses zinc oxide

(4) silver salt compound system planographic

There to be a (5) direct drawing master etc. as heat mode type

You can list (6) thermal breakdown system planographic.

[0007]

But, as for system of (1) because for laser light source argon ion laser is used mainly, device becomes large type, in addition because also the printing plate has used photopolymer of high sensitivity, note being necessary in the handling of printing plate, there is a deficiency that furthermore and also the storage stability is easy to decrease.

[0008]

As for electrophotographic planographic of (2), there is a benefit that can be handled with lighted room, but because between 2 - 5 min after static charge of the photosensitive layer dark decay becomes large, it is necessary to do exposure

解像力で出力するのは難しい。

【0009】

(3)の銀塩方式は、様々な波長のレーザーに対応した印刷版が開発されているが、銀廃液が出ることが問題となっており、また感度が高いために、取り扱いに注意を要するといった問題もある。

【0010】

(4)の銀塩複合方式平版は、感光層上に高感度のハロゲン化銀乳剤層をアルゴンイオンレーザーで露光、現像後それをマスクとしてさらに紫外線で露光、現像を行うものである。

しかし、この印刷版は露光、現像工程が2回あるため、印刷版の処理が複雑になるという問題がある。

【0011】

(5)の直描マスターは、直接印刷版にレーザーで書き込むわけではないが、レーザープリンターで形成されたトナー画像をインキ着肉部として、印刷版上に転写するものである。

しかし、印刷版の解像度という面では、他の方式と比較して劣っている。

【0012】

以上のフォトンモードタイプに対して、(6)の熱破壊方式は、明室で取り扱えるというといった利点があり、また光源となる半導体レーザーの出力の急激な進歩によって、最近その有用性が見直されきている。

【0013】

例えば、USP5379698号には、金属薄膜を感熱層として用いる直描型水なし平版印刷版が記載されているが、金属薄膜自体がレーザー光が透過するために、印刷版の感度が悪いという問題があった。

このため、レーザー光の吸収率を上げるために反射防止層を設けなければならず、塗布工程がさらに増えて、コストがかかる結果となる。

【0014】

また、特開平6-199064号、USP5339737号、

and development treatment with short time after static charge , it is difficult to output large format size with high resolution .

[0009]

As for silver system of (3), printing plate which corresponds to laser of various wavelength is developed, but it has become problem , for silver waste solution to come out, there is also a problem that because in addition sensitivity is high, requires caution in handling .

[0010]

It is something where silver salt compound system planographic of (4) on photosensitive layer exposes silver halide emulsion layer of high sensitivity with argon ion laser , after developing furthermore exposes with ultraviolet light with that as mask , develops.

But, as for this printing plate because exposure and developing step is a twice , there is a problem that treatment of printing plate becomes complicated.

[0011]

direct drawing master of (5) is not case that it is written to direct printing edition with laser . It is something which transcription is done on printing plate with toner image which was formed with [reezaapurintaa] as ink wearing meat section.

But, in aspect, resolution of printing plate , it is inferior by comparison with other system .

[0012]

Vis-a-vis photon mode type above, as for thermal breakdown system of (6). when you can handle with lighted room , it is and uninformed * is there to be a benefit , with sudden progress of output of semiconductor laser which in addition becomes light source , usefulness has been taken a second look recently.

[0013]

direct drawing type waterless planographic printing plate which uses metal thin film as heat sensitive layer is stated in for example United States Patent 5379698 number, but there was a problem that metal thin film itself because the laser light transmits, sensitivity of printing plate is bad.

Because of this , in order to increase absorbance of laser light , the antireflective layer must be provided, coating process furthermore increases, becomes the result where cost is required.

[0014]

In addition, it uses laser light for also Japan Unexamined

EP0580393 号、特開平 6-55723 号、EP0573091 号、USP5378580 号公報、特開平 7-164773 号、USP5333705 号、EPO0644647 号にもレーザー光を光源として用いる、直描型水なし平版印刷版原版が記載されている。

【0015】

この熱破壊方式の印刷版原版の感熱層は、例えばレーザー光吸収化合物としてカーボンブラックを用い、熱分解化合物としてニトロセルロースを使用しており、その表面にシリコーン層が塗布されている。

感熱層中のカーボンブラックがレーザー光を吸収し熱エネルギーに変換され、さらにその熱で感熱層が破壊される。

そして最終的に、現像によってこの部分を除去することによって、インキを着肉しないシリコーンゴム層が同時に剥離され、インキの着肉する画線部となる。

しかし感熱破壊の際、ニトロセルロースの分解により窒素酸化物(NO_x)といった有害ガスが生じ、さらには化学種の分解によって異臭が発生するため、環境衛生上好ましくないという問題があった。

【0016】

特開平 9-80745 号では、感熱層中に、ニトロセルロースを含有せず、赤外線吸収剤、エノールエーテル化合物、酸前駆体、線状高分子を含有してなる直描型水なし平版印刷版原版が記載されている。

レーザー照射部が非画線部となるいわゆるポジ型の直描型水なし平版印刷版を主に記載しており、この場合、照射部に残存しているシリコーンゴム層が必然的に粗くなり、非画線部の地汚れが発生しやすい。

レーザー照射部が画線部となるネガ型の版材についての記載もあるが、線状高分子化合物がエノールエーテル化合物と熱的に反応する官能基を有しているものに限定され、かつ両者を完全に架橋させるため、長時間キュアする必要があり、コスト的に不利である。

Patent Publication Hei 6-199064 number. United States Patent 5339737 number, EP 0580393 number. Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-55723 number. EP 0573091 number. the United States Patent 5378580 disclosure . Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-164773 number. United States Patent 5333705 number and EPO0644647 number as light source the direct drawing type waterless planographic printing plate original is stated.

【0015】

Has used nitrocellulose making use of carbon black , as thermal decomposition compound heat sensitive layer of printing plate original of this thermal breakdown system as for example laser light absorption compound , silicone layer the application is done in surface .

carbon black in heat sensitive layer absorbs laser light and is converted by the thermal energy . furthermore heat sensitive layer is destroyed at heat.

And by fact that this portion is removed with finally , development. itwears ink and silicone rubber layer which meat is not done isexfoliated simultaneously. wearing meat of ink becomes the image line part which is done.

But case of heat sensitive destruction. nitrogen oxide (NO_{x}) with detrimental gas whichwas said occurred due to disassembly of nitrocellulose . furthermorebecause unusual odor occurs with disassembly of chemical species . was a problem that on environment hygiene is not desirable.

【0016】

With Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-80745 number, in heat sensitive layer , nitrocellulose is not contained, the infrared absorber , enol ether compound , acid precursor , linear state polymer is contained and direct drawing type waterless planographic printing plate original which becomes is stated.

We state direct drawing type waterless planographic printing plate of generally known positive type where the laser illumination section becomes nonimage line part mainly. in case of this , the silicone rubber layer which has remained in irradiated part becomes rough inevitably. the soiling of nonimage line part is easy to occur.

There is also statement concerning plate material of negative type where the laser illumination section becomes image line part , but in order is limited in thosewhich have possessed functional group where linear state polymeric compound reacts to enol ether compound and thermal , at same time completely crosslinking to do both . itis necessary lengthy cure to do. it is disadvantageous in cost .

また酸より架橋結合が分解するという方式のもので、シリコーンゴム層と感熱層との接着力の制御に不安がある。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】

本発明はかかる従来技術の欠点を改良するため、感熱層中にニトロセルロースに代わる易分解性の化合物を含有させることにより、レーザー照射によって NO_xなどの有害ガスを発することのない、直描型水なし平版印刷版原版を提供することにある。

【0018】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するため、本発明は下記の構成からなる。

【0019】

(1)基板上に少なくとも、感熱層およびシリコーンゴム層を順次積層してなる直描型水なし平版印刷版原版において、該感熱層が(I)(a)エステル結合および/またはエーテル結合および(b)エチレン性二重結合を有する化合物および(II)光熱変換物質を含有することを特徴とする直描型水なし平版印刷版原版。

【0020】

(2)基板上に少なくとも、感熱層およびシリコーンゴム層を順次積層してなる直描型水なし平版印刷版原版において、該感熱層が(I)(a)エステル結合および/またはエーテル結合および(b)エチレン性二重結合を有する化合物および(II)光熱変換物質を含有し、かつ架橋構造を有することを特徴とする前記(1)の直描型水なし平版印刷版原版。

【0021】

(3)エステル結合および/またはエーテル結合およびエチレン性二重結合を有する化合物が、さらに水酸基を含有することを特徴とする前記(1)または(2)に記載の直描型水なし平版印刷版原版。

【0022】

(4)エステル結合および/またはエーテル結合およびエチレン性二重結合を有する化合物が、架橋反応により水酸基を生成する反応性の官能基をさらに含有することを特徴とする前記(1)ま

In addition with those of system that, there is a anxiety in control of adhesion strength of silicone rubber layer and heat sensitive layer crosslink bond disassembles from acid .

[0017]

[Problems to be Solved by the Invention]

It is as for this invention in order to improve deficiency of Prior Art which catches, not to be times when NO_x or other detrimental gas is given out with laser illumination , by containing compound of easily decomposed which is substitutedto nitrocellulose in heat sensitive layer , to offer direct drawing type waterless planographic printing plate original .

[0018]

[Means to Solve the Problems]

In order to achieve aforementioned objective . this invention consists ofbelow-mentioned configuration .

[0019]

At least, sequential laminating heat sensitive layer and silicone rubber layer on (1) base sheet , direct drawing type waterless planographic printing plate original . which designates that said heat sensitive layer contains(I) (a) ester bond and/or ether bond and compound and (II) photothermal conversion substance which possess (b) ethylenic double bond in direct drawing type waterless planographic printing plate original which becomes, as feature

[0020]

At least, sequential laminating heat sensitive layer and silicone rubber layer on (2) base sheet , direct drawing type waterless planographic printing plate original . of aforementioned (1) which designates that said heat sensitive layer contains (I) (a) ester bond and/or ether bond and compound and (II) photothermal conversion substance which possess (b) ethylenic double bond in direct drawing type waterless planographic printing plate original which becomes, at same time possesses crosslinked structure as feature

[0021]

(3) ester bond and/or ether bond and compound which possesses ethylenic double bond , furthermore the direct drawing type waterless planographic printing plate original . which is stated in aforementioned (1) or (2)which designates that hydroxy group is contained as feature

[0022]

(4) ester bond and/or ether bond and compound which possesses ethylenic double bond , direct drawing type waterless planographic printing plate original . which is stated in aforementioned (1) or (2) whichdesignates that functional

たは(2)に記載の直描型水なし平版印刷版原版。

【0023】

(5)架橋反応により水酸基を生成する反応性の官能基がエポキシ基、グリシル基であることを特徴とする前記(4)に記載の直描型水なし平版印刷版原版。

【0024】

(6)エステル結合および/またはエーテル結合およびエチレン性二重結合を有する化合物が、エポキシ樹脂、エポキシアクリレート樹脂およびエポキシメタクリレート樹脂から選ばれる一種以上の化合物であることを特徴とする前記(1)~(5)に記載の直描型水なし平版印刷版原版。

【0025】

(7)基板上に少なくとも、感熱層およびシリコーンゴム層を順次積層してなる直描型水なし平版印刷版原版において、該感熱層が(I)エステル結合および/またはエーテル結合を有するポリマーおよび(II)光熱変換物質を含有することを特徴とする前記(1)に記載の直描型水なし平版印刷版原版。

【0026】

(8)感熱層がニトロセルロースを含有しないことを特徴とする前記(1)~(7)に記載の直描型水なし平版印刷版原版。

【0027】

(9)光熱変換物質がカーボンブラックであることを特徴とする前記(1)~(8)に記載の直描型水なし平版印刷版原版。

【0028】

(10)感熱層中のバインダー樹脂のガラス転移温度 T_g が 0 deg C 以下であることを特徴とする前記(1)~(9)に記載の直描型水なし平版印刷版原版。

【0029】

(11)感熱層中のエステル/エーテル結合およびエチレン性二重結合を有する化合物の含有量が全感熱層組成物に対して 5~70 重量%であることを特徴とする前記(1)~(10)に記載の直描型

group of reactivity which forms hydroxy group with the crosslinking reaction furthermore is contained as feature

[0023]

direct drawing type waterless planographic printing plate original . which is stated in aforementioned (4) which designates that functional group of reactivity which forms hydroxy group with the (5) crosslinking reaction is epoxy group , glycidyl group as feature

[0024]

(6) ester bond and/or ether bond and compound which possesses ethylenic double bond , description above which designates that it is a compound of one kind or more which is chosen from epoxy resin , epoxy acrylate resin and epoxy methacrylate resin as feature (1) - direct drawing type waterless planographic printing plate original . which is stated in (5)

[0025]

At least, sequential laminating heat sensitive layer and silicone rubber layer on (7) base sheet , direct drawing type waterless planographic printing plate original . which it states in aforementioned (1) which designates that it contains polymer and (II) photothermal conversion substance where the said heat sensitive layer has (I) ester bond and/or ether bond in direct drawing type waterless planographic printing plate original which becomes, as feature

[0026]

Description above which designates that (8) heat sensitive layer does not contain nitrocellulose as feature (1) - direct drawing type waterless planographic printing plate original .. which is stated in (7)

[0027]

Description above which designates that (9) photothermal conversion substance is carbon black as feature (1) - direct drawing type waterless planographic printing plate original . which is stated in (8)

[0028]

Description above which designates that glass transition temperature T_{g} of binder resin in (10) heat sensitive layer is 0 deg C or less as feature (1) - direct drawing type waterless planographic printing plate original . which is stated in (9)

[0029]

ester /ether bond in (11) heat sensitive layer and content of compound which possesses ethylenic double bond description above which designates that they are 5 - 70 weight % vis-a-vis all heat sensitive layer composition as feature (1) -

水なし平版印刷版原版。

【0030】

(12)感熱層の下層が青、緑、あるいは紫に着色していることを特徴とする前記(1)~(11)のいずれかに記載の直描型水なし平版印刷版原版。

【0031】

(13)前記(1)~(12)のいずれかに記載の直描型水なし平版印刷版原版を露光後、水または水を主成分とする液で現像してなる水なし平版印刷版。

【0032】

(14)前記(13)に記載の現像済みの水なし平版印刷版に染色液を用い、露出している感熱層あるいはプライマー層を染色することを特徴とする水なし平版印刷版。

【0033】

【発明の実施の形態】

本発明において、直描型とは、露光時にネガあるいはポジのフィルムを用いずに、印刷版上に直接記録ヘッドから、画像形成を行うことをいう。

【0034】

次に、本発明の直描型水なし平版印刷版について説明する。

【0035】

本発明で使用される感熱層は、レーザー光を効率よく吸収して、その熱によって容易に分解するか、あるいは上層のシリコーンゴム層との接着力が低下することが重要である。

このためには、感熱層中に光熱変換物質および熱分解性化合物を含有させる必要がある。

【0036】

まず熱分解性化合物としては、従来、硝酸アンモニウム、硝酸カリウム、硝酸ナトリウム、ニトロセルロースなどのニトロ化合物や、アゾ化合物、ジアゾ化合物あるいはヒドラジン誘導体といった窒素含有化合物が挙げられるが、燃焼時に窒素酸化物が発生するという問題があった。

【0037】

direct drawing type waterless planographic printing plate original . which is stated in (10)

【0030】

Description above which designates that bottom layer of (12) heat sensitive layer has colored to blue , green , or violet as feature (1) - direct drawing type waterless planographic printing plate original . which is stated in any of (11)

【0031】

(13) description above (1) - after exposing, developing direct drawing type waterless planographic printing plate original which is stated in any of (12) with liquid which designates water or water as main component , waterless planographic printing plate . which becomes

【0032】

In developed waterless planographic printing plate which is stated in (14) aforementioned (13) waterless planographic printing plate . which designates that heat sensitive layer or primer layer which has been exposed making use of dyeing liquid . is dyed as feature

【0033】

【Embodiment of the Invention】

Regarding to this invention, direct drawing type, when exposing without using the film of negative or positive , directly from recording head , it means that image formation is done on printing plate .

【0034】

Next, you explain concerning direct drawing type waterless planographic printing plate of this invention .

【0035】

Absorbing laser light efficiently, it disassembles heat sensitive layer which is used with this invention , easily at heat, or it is important for the adhesion strength of silicone rubber layer of top layer to decrease.

For this , it is necessary to contain photothermal conversion substance and thermal degradability compound in heat sensitive layer .

【0036】

But first until recently, you can list nitrogen containing compound such as ammonium nitrate , potassium nitrate , sodium nitrate , nitrocellulose or other nitro compound and azo compound , diazo compound or hydrazine derivative , as thermal degradability compound , when burning there was a problem that nitrogen oxide occurs.

【0037】

本発明では熱分解性化合物としてこれらの窒素含有化合物を用いず、エーテル/エステル結合(以後 C-O 結合と称す)およびエチレン性二重結合を有する化合物を用いる。

C-O 結合の結合解離エネルギーは比較的低いことが知られており、熱エネルギーによって容易に結合が切断される。

従ってレーザー照射により感熱層中のC-O結合が切断され、感熱層は破壊されるか、少なくとも弱体化する。

[0038]

C-O 結合を有する化合物は高度に架橋している方が破壊効率が高くなるので好ましく、本発明ではエチレン性二重結合の重合によって架橋を行っても良い。

C-O 結合およびエチレン性二重結合を有する化合物が、アクリル酸エステルあるいはメタクリル酸エステルである場合には、架橋後に形成される新たなC-C 結合の部分で解重合しやすいという特性を有するため、感度が高くなり好ましく用いられる。

[0039]

またC-O 結合を有する化合物がさらに水酸基を有する場合、水酸基とシリコーンゴム層中のアルコキシ基、アルケノキシ基、アセトキシ基、オキシム基、アミド基、シラノール基、ハイドロジェンシロキサンなどとが縮合し、感熱層とシリコーンゴム層がC-O-Si 結合によって架橋する。

この時形成されるC-O 結合も開裂しやすく、レーザー照射によりシリコーンゴム層と感熱層の接着力が弱くなるため、水酸基を含有させることにより二重の効果が得られる。

ここで感熱層中にニトロセルロースの如き窒素含有化合物を含んでいなければ、窒素酸化物の発生することのない、環境衛生上好ましい版が得られる。

[0040]

C-O 結合およびエチレン性二重結合を有する化合物の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

[0041]

(I)エーテル類

With this invention these nitrogen containing compound are not used as thermal degradability compound . ether /ester bond (It names from now on C-O connection.) and compound which possesses ethylenic double bond is used.

As for bond dissociation energy of C-O connection relatively low thing is known, connection is cut off easily with thermal energy .

Therefore it depends on laser illumination and C-O connection in heat sensitive layer is cut off. heat sensitive layer is destroyed, or body weakening does at least.

[0038]

Because as for compound which possesses C-O connection becomes high-level one which crosslinking has been done destructive efficiency high it is desirable, with this invention is good doing the crosslinking with polymerization of ethylenic double bond .

When compound which possesses C-O connection and ethylenic double bond , it is a acrylic acid ester or a methacrylic acid ester , in order to possess characteristic that, depolymerization it is easy to do with portion of new C-C connection which is formed after crosslinking sensitivity becomes high and is desirably used.

[0039]

In addition when compound which possesses C-O connection furthermore it possesses hydroxy group , alkoxy group , in hydroxy group and the silicone rubber layer [arukenokishi] basis and acetoxyl group , oxime group , amide group , silanol group , hydrogen siloxane etc condense, heat sensitive layer and silicone rubber layer are C-O-Si connection and crosslinking it does.

Also C-O connection which at time of this is formed is easy to do cission , adhesion strength of silicone rubber layer and heat sensitive layer becomes weak because depending upon laser illumination , effect of double is acquired by containing hydroxy group .

If nitrogen containing compound here like nitrocellulose in heat sensitive layer is not included, there are not times when nitrogen oxide occurs, on environment hygiene desirable edition is acquired.

[0040]

embodiment of compound which possesses C-O connection and ethylenic double bond is listed below, but this invention is not limited in these.

[0041]

(1) ethers

ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、エチレンジコールビニルグリシジルエーテル、プロピレンジコールビニルグリシジルエーテル、ポリエチレンジコールビニルグリシジルエーテル、ポリプロピレンジコールビニルグリシジルエーテル、ビフェノールジアリルエーテルなどが挙げられる。

【0042】

(2)グリシジルアクリレート類

アクリル酸の、あるいはメタクリル酸のアルカリ金属塩とエピクロロヒドリンとを、公知の方法により脱塩反応させることによって、目的とする化合物を得ることが出来る。

【0043】

(3)アクリル酸と水酸基含有化合物とのエステル化物

アクリル酸あるいはメタクリル酸と水酸基含有化合物とを、公知の方法によって脱水反応させることによって、目的とする化合物が得られる。

水酸基含有化合物としては、エチレンジコール、ジエチレンジコール、ポリエチレンジコール、プロピレンジコール、ジプロピレンジコール、ポリプロピレンジコール、1,3-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、ヒドロキノン、ジヒドロキシアントラキノン、ビスフェノール A、ビスフェノール S、レゾール樹脂、ピロガロールアセトン樹脂、ヒドロキシスチレンの共重合体、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ポリビニルアルコール、セルロース、およびその誘導体、ヒドロキシアクリレート、ヒドロキシメタクリレートの重合体および共重合体が挙げられるが、水酸基を2基以上有する化合物が好ましく、3基以上有するものがさらに好ましい。

エステル化の際、水酸基含有化合物1分子に対して2分子以上のアクリル酸(あるいはメタクリル酸)を反応させたものが好ましい。

【0044】

(4)エポキシアクリレート類

エポキシ化合物とアクリル酸、メタクリル酸とを、あるいはグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートとを、公知の方法で反応させることにより目的とするエポキシアクリレート類を得ることができる。

You can list vinyl glycidyl ether , allyl glycidyl ether , ethyleneglycol vinyl glycidyl ether , propylene glycol vinyl glycidyl ether , polyethylene glycol vinyl glycidyl ether , polypropylene glycol vinyl glycidyl ether , biphenol diallyl ether etc.

[0042]

(2) glycidyl acrylate

By fact that desalting reaction it does, compound which is made objective can be acquired acrylic acid , or alkali metal salt and epichlorohydrin of methacrylic acid ,with known method .

[0043]

esterified compound of (3) acrylic acid and hydroxy group-containing compound

By fact that dehydration reaction it does, compound which is made objective is acquired acrylic acid or methacrylic acid and hydroxy group-containing compound , with known method .

As hydroxy group-containing compound , you can list copolymer , glycerine , pentaerythritol . dipentaerythritol . trimethylolpropane , poly vinyl alcohol , cellulose , of ethyleneglycol , diethylene glycol , polyethylene glycol , propylene glycol , dipropylene glycol , polypropylene glycol , 1, 3- butanediol , 1, 6-hexanediol . 1, 8-octanediol , 1, 9-nonanediol , hydroquinone , dihydroxy anthraquinone , bisphenol A , bisphenol S, Resol resin , pyrogallol acetone resin , hydroxystyrene and polymer and copolymer of the its derivative , hydroxy acrylate , hydroxy methacrylate , but compound which 2 reactors or more it possesses hydroxy group isdesirable, 3 reactors or more those which it possesses furthermore are desirable.

Case of esterification , acrylic acid (Or methacrylic acid) of 2 molecules or more those which react aredesirable vis-a-vis hydroxy group-containing compound 1 molecule .

[0044]

(4) epoxy acrylate

epoxy acrylate which are made objective epoxy compound and acrylic acid , methacrylic acid , or the glycidyl acrylate , glycidyl methacrylate , by reacting with known method can be acquired.

エポキシ化合物の具体例としては(3)項で記載した水酸基含有化合物にエピクロルヒドリンを反応させることにより得られる化合物が挙げられる。

また、上記の水酸基含有化合物の水酸基のそれぞれにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加したものや、グリジルアルコールも同様に使用することができる。

[0045]

(5)マレイン酸およびマレイン酸エステル

マレイン酸、メチルマレイン酸、フェニルマレイン酸、ロジン変性マレイン酸などのマレイン酸類および、これらのマレイン酸と(2)項で記載した水酸基含有化合物とのエステル化物が挙げられる。

[0046]

これらの中でもエポキシアクリレート類は、それ自体が熱により解離しやすい結合を多く有するのに加えて、重合により架橋したものは、さらに熱で分解しやすくなる特性があるので特に好ましい。

これらの熱分解性化合物を単独で用いても良いし、2種以上を併用して用いても良い。

[0047]

これらC-O結合およびエチレン性二重結合を有する化合物の含有量は、全感熱層組成物に対して5~70重量%が好ましく、より好ましくは20~60重量%である。

含有量が5重量%よりも少ないと、印刷版の感度が低下し、70重量%よりも多いと、印刷版の溶剤耐性が低下しやすい。

[0048]

印刷版としての形態保持性、耐溶剤性、耐刷性を持たせるため、上記成分が液状である場合には特に、架橋によりネットワーク構造を形成させる必要がある。

[0049]

架橋方法としては、加熱することにより架橋反応を進行させる熱架橋型と、光照射による光架橋型があり、それぞれの化合物に対して適宜選択する。

光架橋型は対象物が光を充分に透過する必要があるが、熱架橋型に比べてキュアが短時間で

compound which is acquired by reacting can list epichlorohydrin to the hydroxy group-containing compound which is stated with Claim (3) as embodiment of epoxy compound .

In addition, those which add respectively ethylene oxide or propylene oxide of hydroxy group of above-mentioned hydroxy group-containing compound . You can use also glycidyl alcohol in same way.

[0045]

(5) maleic acid and maleic acid ester

You can list esterified compound of maleic acid , methyl maleic acid , phenyl maleic acid , rosin modified maleic acid or other maleic acid and these maleic acid and hydroxy group-containing compound which is stated with Claim (2).

[0046]

Because, even among these as for epoxy acrylate , that itself furthermore to disassemble any which crosslinking are done, is a characteristic which becomes easy at heat it is easy to do with heat in addition, depending upon polymerization to in order to possess connection which the dissociated mainly especially it is desirable.

It is good using these thermal degradability compound with alone and, jointly using 2 kinds or more , it is good using.

[0047]

As for content of compound which possesses these C-O connections and ethylenic double bond , 5 - 70 weight % are desirable vis-a-vis all heat sensitive layer composition , it is a more preferably 20~60 weight %.

When content when it is little in comparison with 5 weight %, sensitivity of printing plate decreases, it is many in comparison with 70 weight %, the solvent resistance of printing plate is easy to decrease.

[0048]

Because shape retention , solvent resistance , durability as printing plate can be given. when above-mentioned component is liquid state , especially, it is necessary to form network structure with crosslinking .

[0049]

As crosslinking method , there is a photocrosslinking type with thermal crosslinking type, and illumination which advance crosslinking reaction by heating it selects appropriately vis-a-vis the respective compound .

As for photocrosslinking type it is necessary for object to transmit light in satisfactory , but cure being short time in

かつ低温で行うことができるという特徴がある。

【0050】

上記分類の(1)から(5)の化合物はすべて二重結合を有しており、その二重結合をラジカルで解離させて重合させる方法が一般的である。

【0051】

熱で架橋を行う場合には、過酸化アセチル、過酸化クミル、過酸化 *t*-ブチル、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過硫酸カリウム、ペルオキシ炭酸ジイソプロピル、テトラリンヒドロペルオキシド、*tert*-ブチルヒドロペルオキシド、過酢酸 *tert*-ブチル、過安息香酸 *tert*-ブチルなどの過酸化物、2,2'-アゾビスプロパン、1,1'-アゾ(メチルエチル)ジアセテート、2,2'-アゾビスイソブチルアミド、2,2'-アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物やベンゼンスルホニルアジド、1,4-ビス(ペンタメチレン)-2-テトラゼンなどが、ラジカル発生剤として用いられる。

【0052】

光で架橋を行う場合には、ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシリ-フェニルケトンなどのアセトフェノン系化合物、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルなどのベンゾイン系化合物、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイトなどのベンゾフェノン系化合物、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントンなどのチオキサントン系化合物、トリエタノールアミン、トライソプロパノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ビスジメチルアミノベンゾフェノン(ミヒラーケトン)などのアミン系化合物や、ベンジル、カンフーアーキノン、2-エチルアンスラキノン、9,10-フェナントレンキノンなどがラジカル発生剤として用いられる。

【0053】

上記分類(1)および(2)の中でエポキシ基を有する化合物は、レゾルシン、ピロガロール、ビフェノール、ビスフェノールなどの多価フェノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、エリスリトール、ペンタエリスリトールなどの多価アルコール、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ドデシルコハク酸、ピロメット酸、クロレン酸、マレイン酸、フマル酸などの多

comparison with thermal crosslinking type, and there is a feature that it is possible to do with low temperature.

【0050】

method where compound of (5) we have possessed double bond entirely from (1) of above-mentioned classification, double bond dissociated does with radical and polymerizes is general.

【0051】

When crosslinking is done at heat, acetyl peroxide, cumyl peroxide, peroxidation *t*-butyl, benzoyl peroxide, lauroyl peroxide, potassium persulfate, diisopropyl peroxy carbonate, tetralin hydroperoxide, *t*-butyl hydroperoxide, peracetic acid *t*-butyl, perbenzoic acid *t*-butyl or other peroxide, 2,2'-azobis propane, 1,1'-azo(methylethyl) diacetate, 2,2'-azobisisobutyronitrile or other azo compound and benzene sulfonylazide, 1,4-bis(pentamethylene)-it can use 2-tetrazene etc, as radical generator.

【0052】

When crosslinking is done with light, diethoxy acetophenone, benzyl dimethyl ketal, 1-hydroxy cyclohexyl-phenyl ketone or other acetophenone type compound, benzoin, benzoin ethyl ether, benzoin isopropyl ether, benzoin isobutyl ether or other benzoin compound, benzophenone, o-benzoyl methyl benzoate, 4-benzoyl-4'-[mechirujifenisarufaido] or other benzophenone type compound, 2-isopropyl thioxanthone, 2,4-diethyl thioxanthone, 2,4-dichloro thioxanthone or other thioxanthone type compound, triethanolamine, trisopropanolamine, 4-dimethylamino ethyl benzoate, 4,4'-bis diethyl amino benzophenone, 4,4'-bis dimethylamino benzophenone (Michler's ketone) or other amine type compound and benzyl, camphquinone, 2-ethyl anthraquinone, 9,10-phenanthrenequinone etc it is used as radical generator.

【0053】

compound which possesses epoxy group in above-mentioned classification (1) and (2) thermal crosslinking doing is possible resorcinol, pyrogallol, biphenol, bisphenol or other polyhydric phenol, ethyleneglycol, propylene glycol, erythritol, pentaerythritol or other polyhydric alcohol, phthalic acid, hexahydrophthalic acid, tetrahydrophthalic acid, dodecenyl succinic acid, [pirometto] acid, [kuoren] acid, maleic acid, fumaric acid or other polybasic carboxylic

価カルボン酸、これらの無水物、あるいはセルロースなどと組み合わせて熱架橋することも可能である。

アミン系の化合物との架橋も可能であるが、窒素原子を含んでいるので好ましくない。

これらの場合、反応を促進させるための触媒として KOH、SnCl₄、Zn(BF₄)₂、イミダゾール化合物などの公知の触媒を用いることが好ましい。

【0054】

これらの架橋剤およびラジカル発生剤の含有量はそれぞれ、水酸基含有化合物の官能基および二重結合の数によって決められる。

【0055】

光熱変換物質としては、光を吸収して熱に変換しうる物質であれば、特に限定されるものではなく、例えばカーボンブラック、アニリンブラック、シアニンブラックなどの黒色顔料、フタロシアニン、ナフタロシアニン系の緑色顔料、カーボングラファイト、鉄粉、ジアミン系金属錯体、ジチオール系金属錯体、フェノールチオール系金属錯体、メルカプトフェノール系金属錯体、アリールアルミニウム金属塩類、結晶水含有無機化合物、硫酸銅、硫化クロム、珪酸塩化合物や、酸化チタン、酸化バナジウム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化タンゲスタンなどの金属酸化物、これらの金属の水酸化物、硫酸塩、さらにビスマス、スズ、テルル、鉄、アルミの金属粉などの添加剤を添加することが好ましい。

【0056】

これらのなかでも、光熱変換率、経済性および取り扱い性の面から、カーボンブラックが好ましい。

【0057】

また上記の物質以外に、赤外線または近赤外線を吸収する染料も、光熱変換物質として好ましく使用される。

【0058】

これら染料としては 400nm~1200nm の範囲に極大吸収波長を有する全ての染料が使用できるが、好ましい染料としては、エレクトロニクス用、記録用色素であるシアニン系、フタロシアニン系、フタロシアニン金属錯体系、ナフタロシアニン系、ナフタロシアニン金属錯体系、ジチオール金属錯体系、ナフトキノン系、アントラキノン系、インドフェノール系、インドアニリン系、ピリリウム系、チオピリリウム系、スクワリリウム系、クロ

acid . of thethese anhydride . or combining with cellulose etc.

Also crosslinking of compound of amine type is possible, but because the nitrogen atom is included, it is not desirable.

In these cases, it is desirable to use catalyst of KOH , SnCl₄, Zn (BF₄)₂, imidazole compound or other public knowledge , as catalyst in order to promote reaction.

【0054】

These crosslinking agent and content of radical generator respectively are decided at the functional group of hydroxy group-containing compound and quantity of double bond .

【0055】

As photothermal conversion substance , absorbing light, if it is a substance which it can convertto heat, it is not something which especially is limited, green color pigment , carbon graphite , iron powder , diamine-based metal complex , dithiol metal complex , phenol thiol metal complex , mercaptophenol metal complex , aryl aluminum metal salt of for example carbon black , aniline black , cyanine black or other black pigment , phthalocyanine , naphthalocyanine type. water of crystallization content inorganic compound , copper sulfate , sulfide chromium . silicate compound and hydroxide , sulfate . of these metal of titanium dioxide , vanadium oxide , manganese oxide . iron oxide , cobalt oxide , tungsten oxide or other metal oxide , furthermore it is desirable to add the metal powder or other additive of bismuth , tin , tellurium , iron . aluminum .

【0056】

photothermal conversion ratio, from aspect of economy and handling property , carbon black isdesirable even among these.

【0057】

In addition other than above-mentioned substance , also dye whichabsorbs infrared light or near infrared radiation , is used desirably as photothermal conversion substance .

【0058】

You can use all dye which possesses maximum absorption wavelength in range of 400 nm ~1200nm as these dye , but cyanine type , phthalocyanine type , phthalocyanine metal complex system, naphthalocyanine system, naphthalocyanine metal complex system, dithiol metal complex system, naphthoquinone system, anthraquinone type , indophenol system, indoaniline system, pyrylium system, thiopyrylium system, squarylium system, croconium system, diphenylmethane type , triphenylmethane system,

コニウム系、ジフェニルメタン系、トリフェニルメタン系、トリフェニルメタンフタリド系、トリアリルメタン系、フェノチアジン系、フェノキサジン系、フルオラン系、チオフルオラン系、キサンテン系、インドリルフタリド系、スピロピラン系、アザフタリド系、クロメノピラゾール系、ロイコオーラミン系、ローダミンラクタム系、キナゾリン系、シアザキサンテン系、ビスラクトン系、フルオレノン系、モノアゾ系、ケトンイミン系、ジズアゾ系、メチソ系、オキサジン系、ニグロシン系、ビスマゾ系、ビスマゾスチルベン系、ビスマゾオキサジアゾール系、ビスマゾフルオレノン系、ビスマゾヒドロキシペリノン系、アゾクロム錯塩系、トリスアゾトリフェニルアミン系、チオインジゴ系、ペリレン系、ニトロソ系、1:2型金属錯塩系、分子間型CT系、キノリン系、キノフタロン系、フルキド系の酸性染料、塩基性染料、色素、油溶性染料や、トリフェニルメタン系ロイコ色素、カチオン染料、アゾ系分散染料、ベンゾチオピラン系スピロピラン、3,9-ジプロモアントロン、インダンスロン、フェノールフタレン、スルホフタレン、エチルバイオレット、メチルオレンジ、フルオレッセイン、メチルビオロゲン、メチレンブルー、ジムロスベタインなどが挙げられる。

【0059】

これらのなかでも、エレクトロニクス用や記録用の色素で、最大吸収波長が700nm~900nmの範囲にある、シアニン系色素、アズレニウム系色素、スクアリリウム系色素、クロコニウム系色素、アゾ系分散色素、ビスマゾスチルベン系色素、ナフトキノン系色素、アントラキノン系色素、メチソ系色素、ペリレン系色素、フタロシアニン系色素、ナフタロシアニン金属錯体系色素、ジオールニッケル錯体系色素、インドアニリン金属錯体色素、分子間型CT色素、ベンゾチオピラン系スピロピラン、ニグロシン染料などの黒色染料が好ましく使用される。

【0060】

さらにこれらの染料のなかでも、モル吸光度係数の大きなものが好ましく使用される。

具体的には $\epsilon = 1 \times 10^4$ 以上が好ましく、より好ましくは 1×10^5 以上である。

ϵ が 1×10^4 より小さないと、感度の向上効果が発現しにくいためである。

【0061】

これらの光熱変換物質は単独でも感度の向上効果はあるが、2種以上を併用して用いることによって、さらに感度を向上させることも可能である。

triphenylmethane phthalide system and the triallyl methane system which a recording dye are a for electronics and as desirable dye , phenothiazine system, phenoxazine system, fluoran , thio fluoran , xanthene system, indolyl phthalide system, spiropyran system,aza phthalide system, chromenopyrazole system, leuco auramine system, rhodamine lactam system, quinazoline system,diaza xanthene system, bis lactone system, fluorenone system, mono azo type , ketone imine type , [jizuazo] system, methine system, oxazine system, nigrone system, bis azo type , bis azo stilbene system, bis azo oxadiazole system, bis azo fluorenone system, bis azo hydroxy perinone , azo chromium complex salt system, tris azo triphenyl amine system, thioindigo type , perylene type , nitroso type , 1:type 2 metal complex salt system and intermolecular type CT system, acidic dye , basic dye , dye , solvent dye and triphenylmethane leuco dye , cationic dye , azo type dispersed dye , benzothiopyran spiropyran , 3, 9-dibromo ane jp7 anthrone , indanthrone , phenolphthalein of quinoline , quinophthalone type , [furukido] type (INN4575), you can list sulfo cover lane , ethyl violet , methyl orange , fluorescein , methyl viologen , methylene blue , Jim loss betaine etc.

【0059】

Even among these, with dye for electronics and recording , the maximum absorption wavelength is a range of 700 nm ~900nm , cyanine dye , azulenium dye , squarylium dye , croconium dye ; azo type dispersed dye , bis azo stilbene dye , naphthoquinone dye , anthraquinone type.dye , methine dye , perylene type dye , phthalocyanine type dye , naphthalocyanine metal complex dye , dithiol nickel complex dye , indoaniline metal complex dye , intermolecular type CT dye , benzothiopyran spiropyran , nigrone dye or other black dye is desirably used.

【0060】

Furthermore, those where molar absorption coefficient is large are desirably used even in these dye .

Or more of the;ep = 1 X 10⁴ is desirable concretely, it is above the more preferably 1X 10⁵.

When the;ep is smaller than 1 X 10⁴, is because improved effect of sensitivity is difficult to reveal.

【0061】

As for these photothermal conversion substance there is a improved effect of sensitivity even with alone ,but jointly using 2 kinds or more , by fact that it uses, furthermore the

る。

[0062]

これらの光熱変換物質の含有量は、全感熱層組成物に対して 2-70 重量%が好もしく、より好ましくは 5-60 重量%である。

2 重量%よりも少ない場合には感度の向上効果が見られず、70 重量%よりも多い場合には印刷版の耐刷性が低下しやすい。

[0063]

熱分解性化合物が高度な架橋構造が有しており、かつ柔軟性を有している場合は印刷版として充分な耐刷性を有するが、そうでない場合には、耐刷性および保存安定性を向上させる目的で、感熱層中にバインダー-ポリマーを含有させることができが好ましく、バインダーのガラス転移温度 T_g が 0 deg C 以下のものが効果的である。

[0064]

T_g が 0 deg C 以下のバインダーとして、ポリブタジエン、ポリイソブレン、クロロブレンなどのポリジエン類、ポリメチレン、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリアルケン類、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸プロピル、ポリアクリル酸ブチル、ポリアクリル酸 sec-ブチルなどのポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸ヘキシル、ポリメタクリル酸オクチル、ポリメタクリル酸デシルなどポリメタクリル酸エステル類、ポリ-N-オクチルアクリルアミド、ポリ-N-デシルアクリルアミドなどのポリアクリルアミド類、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルエチルエーテル、ポリビニルプロピルエーテル、ポリビニルチオエーテルなどのポリビニルエーテル類、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンなどのポリビニルハライド類、ポリ-4-ヘキシルスチレン、ポリ-4-オクチルスチレン、ポリ-4-デシルスチレン、ポリ-4-テトラデシルスチレンなどのポリスチレン類、ポリメチレンオキシド、ポリエチレンオキシド、ポリトリメチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリアセトアルデヒドなどのポリオキシド類、ポリデカメチレンテフラート、ポリヘキサメチレンイソフタレート、ポリアジポイルオキシデカメチレン、ポリオキシ-2-ブチニレンオキシセバコイル、ポリジオキシテチレンオキシマロニルなどのポリエステル類、ポリオキシ-2-ブチニレンオキシカルボニル類、ポリイミノヘキサメチレンイミノカルボニル、ポリオキシテトラメチレンオキシカルボニルイミノヘキサメチレンイミノカルボニル、ポリオキシ-2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロヘキサメチレンオ

sensitivity also it is possible to improve.

[0062]

As for content of these photothermal conversion substance , 2 - 70 weight % friendship * , are the more preferably 5~60weight % vis-a-vis all heat sensitive layer composition .

When it is little in comparison with 2 wt% you cannot see improved effect of sensitivity , when it is many in comparison with 70 weight % durability of printing plate is easy to decrease.

[0063]

thermal degradability compound has had high-level crosslinked structure , at same time when it has possessed softening . but it possesses satisfactory durability . as printing plate when it is not so,durability and storage stability with objective which improves, it is desirable to contain binder polymer in heat sensitive layer , glass transition temperature T_{g} of binder those of 0 deg C or less is effective .

[0064]

T_g poly methacrylic acid ester polybutadiene , polyisoprene , chloroprene or other poly dienes , polymethylene , polyethylene , polypropylene or other poly alkene and such as polyethyl acrylate , polyacrylic acid propyl , polybutylacrylate , polyacrylic acid s-butyl or other polyacrylate ester , poly hexyl methacrylate , poly octyl methacrylate , poly decyl methacrylate . poly N- octyl acrylamide , poly N- dodecyl acrylamide or other poly acrylamide , polyvinyl methyl ether , poly vinyl ethyl ether , poly vinyl propyl ether , poly vinyl thioether or other poly vinyl ethers , poly vinylidene chloride , polyvinylidene fluoride or other poly vinyl halide , the poly 4- hexyl styrene , poly 4- octyl styrene , poly 4- decyl styrene , poly 4- tetradecyl styrene or other polystyrene . polymethylene oxide , polyethylene oxide . poly trimethylene oxide , polypropylene oxide , poly acetaldehyde or other polyoxide and poly decamethylene terephthalate . polyhexamethylene isophthalate . poly adipoyl oxy decamethylene , polyoxy -2- butynylene oxy sebacyl , poly dioxy ethylene oxy malonyl or other polyesters . polyoxy -2- butenylene oxycarbonyl imino hexamethylene imino carbonyl . polyoxy tetramethylene oxycarbonyl imino hexamethylene imino carbonyl , polyoxy -2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-octafluoro hexamethylene oxycarbonyl imino hexamethylene imino carbonyl or other polyurethanes , cellulose , cellulose tri hexanoate etc are listed as binder of 0 deg C or less.

キシカルボニルイミノヘキサメチレンイミノカルボニルなどのポリウレタン類、セルロース、セルローストリヘキサンエートなどが挙げられる。

さらに、エチレン、ブタジエン、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリルアミド、ビニルアルコール、ビニルエーテル、ビニルエステル、ビニルハライド、エチレンオキシド、アセタールから選ばれる 2 種以上のモノマーの共重合体なども挙げられるが、本発明はこれに限定されない。

なお、これらのバインダーは感熱層が破壊される際、燃焼する可能性があるので、窒素原子を含まないものが好ましい。

[0065]

これらのバインダーの含有量は、全感熱層組成物に対して 60 重量%以下が好ましく、より好ましくは 40 重量%以下である。

これらのバインダーは、熱分解性物質がその役割を果たす場合もあるので、必ずしも加える必要がないが、含有量が 60 重量%よりも多いと版の感度が低下しやすい。

[0066]

さらに前記感熱層には、防腐剤、ハレーション防止染料、消泡剤、帯電防止剤、分散剤、乳化剤、界面活性剤などの添加剤を適宜含有させても良い。

[0067]

特に塗工性を向上させるために、フッ素系界面活性剤を添加することは好ましい。

これらの添加剤の含有量は、通常全感熱層組成物に対して 10 重量%以下である。

[0068]

さらにシリコーンゴム層に付加型シリコーンゴムを使用する場合には、上層の付加型シリコーンゴム層との接着性を向上させるために、シリカ粉末や、表面を(メタ)アクリロイル基やアリル基含有シランカップリング剤で処理した疎水性シリカ粉末を、全感熱層組成物に対して 20 重量%以下の量で添加しても良い。

[0069]

上記の感熱層を形成するための組成物は、ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジオキサン、トルエン、キレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソアミル、プロピオン酸メチル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコ

Furthermore, also copolymer etc of monomer of 2 kinds or more which are chosen from ethylene , butadiene , acrylic acid , acrylic acid ester , methacrylic acid ester , acrylamide , vinyl alcohol , vinyl ether , vinyl ester , vinyl halide , ethylene oxide , acetal is listed, but, this invention is not limited in these.

Furthermore, because as for these binder occasion where heat sensitive layer is destroyed, there is a possibility which burns, those which do not include nitrogen atom are desirable.

[0065]

As for content of these binder , 60 weight % or less are desirable vis-a-vis all heat sensitive layer composition , it is a more preferably 40weight % or less .

Because when thermal degradability substance carries out role , there are these binder ,it is not necessary always to add. When content it is many in comparison with 60 weight %, sensitivity of edition is easy to decrease.

[0066]

Furthermore it is good to aforementioned heat sensitive layer , containing the antiseptic , halation-preventing dye , antifoaming agent , antistatic agent , dispersant , emulsifier , boundary surfactant or other additive appropriately.

[0067]

Especially coating property it is desirable to add fluorine-based surfactant in order to improve.

content of these additive is 10 weight % or less usually vis-a-vis all heat sensitive layer composition .

[0068]

Furthermore when addition type silicone rubber is used for silicone rubber layer , it is good adding adhesiveness of addition type silicone rubber layer of top layer in order to improve, at the quantity of 20 weight % or less silica powder and surface (meth) acryloyl group and the hydrophobic silica powder which was treated with allyl group-containing silane coupling agent , vis-a-vis all heat sensitive layer composition .

[0069]

composition in order to form above-mentioned heat sensitive layer is manufactured by fact that it melts in dimethylformamide , methylethyl ketone , methyl isobutyl ketone , dioxane , toluene , xylene , ethylacetate , butyl acetate , isobutyl acetate , isoamyl acetate , methyl propionate , ethylene glycol monomethyl ether ,

一ルジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、アセトン、メタノール、エタノール、シクロペニタノール、シクロヘキサノール、ジアセトナルコール、ベンジルアルコール、酪酸ブチル、乳酸エチルなどの適当な有機溶剤に溶解させることによって組成物溶液として調製される。

かかる組成物溶液を基板上に均一に塗布し必要な温度で必要な時間熱硬化することにより、感熱層が形成される。

【0070】

これら感熱層の膜厚は 0.1 g/m^2 から 10 g/m^2 が好ましく、より好ましくは 0.2 g/m^2 から 5 g/m^2 である。

膜厚が 0.1 g/m^2 よりも薄い場合は耐刷性が低下し易く、また 10 g/m^2 よりも厚いと経済的見地から不利なため、上記の範囲が特に好ましい。

【0071】

この印刷版の基板としては、寸法的に安定な板状物が用いられる。

このような寸法的に安定な板状物としては、従来印刷版の基板として使用されたものが含まれ、それらを好適に使用することが出来る。

かかる基板としては、紙、プラスチック(例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなど)、亜鉛、銅などのような金属板、例えばセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロースアセテート、ポリエチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネイト、ポリビニルアセテートなどのようなプラスチックフィルム、上記の如き金属がラミネートもしくは蒸着された紙もしくはプラスチックフィルムなどが含まれる。

これらの基板のうち、アルミニウム板は寸法安定性に優れており、しかも安価であるので特に好ましい。

また、軽印刷用の基板として用いられている、ポリエチレンテレフタレートフィルムも好ましく使用される。

【0072】

本発明で使用する直描型水なし平版印刷版は、基板と感熱層との接着を強固にするため、プライマー層を用いても良い。

ethyleneglycol dimethyl ether, ethyleneglycol monoethyl ether, ethyleneglycol diethyl ether, acetone, methanol, ethanol, cyclopentanol, cyclohexanol, diacetone alcohol, benzyl alcohol, butyl butanoate, ethyl lactate or other suitable organic solvent as composition solution.

This composition solution on base sheet application is done in uniform and heat sensitive layer is formed by required time thermal curing doing with necessary temperature.

【0070】

membrane thickness of these heat sensitive layer 10 g/m^2 is desirable from 0.1 g/m^2 , they are 5 g/m^2 from more preferably 0.2 g/m^2 .

When film thickness when it is thin in comparison with 0.1 g/m^2 , durability is easy to decrease, it is thick in addition in comparison with 10 g/m^2 , from economical viewpoint because of inconvenient above-mentioned ranges especially is desirable.

【0071】

As base sheet of this printing plate, it can use for dimensional stable sheet.

As stable sheet in dimensional a this way, those which are used until recently as base sheet of printing plate are included, can use those for ideal.

As this base sheet, paper, plastic (Such as for example polyethylene, polypropylene, polystyrene), as in zinc, copper or other metal plate, for example cellulose, carboxymethyl cellulose, cellulose acetate, polyethylene, polyester, polyamide, polyimide, polystyrene, polypropylene, polycarbonate, poly vinyl acetate or other plastic film, description above metal is included laminating or paper or plastic film etc which vapor deposition are done.

Among these base sheet, aluminum plate to be superior in dimensional stability, furthermore because it is inexpensive, especially it is desirable.

In addition, it is used as base sheet for light printing also polyethylene terephthalate film isdesirably used.

【0072】

direct drawing type waterless planographic printing plate which is used with this invention, in order to make gluing of base sheet and heat sensitive layer firm, making use of primer

本発明で使用する直描型水なし平版印刷版原版のプライマー層は、次の条件を満たすことが必要である。

すなわち、基板と感熱層とを良く接着し、経時において安定であること、さらに現像液の溶剤に対する耐性がよいことである。

このような条件を満たすものとして、特公昭61-54219号公報に示されるようなエポキシ樹脂を含むものの他、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、アルキッド樹脂、ポリエスチル樹脂、ポリアミド樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、ベンゾグアニン樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラール樹脂、ポリアクリロニトリル-ブタジエン共重合体、レゾール樹脂、ポリエーテル樹脂、エポキシフェノール尿素樹脂、ポリエーテルスルфон樹脂、ミルクガゼイン、ゼラチンなどを使用することができます。

これらの樹脂は単独あるいは二種以上混合して用いることができる。

【0073】

また感熱層と類似の組成物を光または熱硬化したものを使用しても良い。

【0074】

これらのなかでは、ポリウレタン樹脂、ポリエスチル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、尿素樹脂、エポキシフェノール尿素樹脂、レゾール樹脂などを単独で、あるいは二種以上混合して用いることが好ましい。

【0075】

これらのポリマーの含有量は全プライマー層の組成物に対して、20~98重量%が好ましく、より好ましくは40~95重量%である。

【0076】

また、プライマー層中には溶剤耐性を付与するために架橋剤を含有させることが好ましい。

【0077】

架橋剤としては、上記の樹脂、例えばエポキシ樹脂とアミノ樹脂(尿素樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアニン樹脂など)の組み合わせでも可能であるが、それ以上にイソシアネート化合物と水酸基含有化合物に組み合わせ也可能である。

【0078】

layer is good.

As for primer layer of direct drawing type waterless planographic printing plate original which is used with this invention, it is necessary to fill up following condition.

namely, base sheet and heat sensitive layer to be good gluing are done, it is astability in passage of time, furthermore it means that resistance for the solvent of developer is good.

You can use other than and polyurethane resin, epoxy resin, phenolic resin, acrylic resin, alkyd resin, polyester resin, polyamide resin, melanin resin, urea resin, benzoguanamine resin, vinyl chloride-vinyl acetate copolymer, polyvinyl butyral resin, polyacrylonitrile-butadiene copolymer, Resol resin, polyether resin, epoxy phenol urea resin, polyether sulfone resin, milk casein, gelatin etc those which include kindof epoxy resin which is shown in Japan Examined Patent Publication Sho 61-54219 disclosure as fills up condition a this way.

alone or 2 kinds or more mixing, you can use these resin.

【0073】

In addition it is good using those which heat sensitive layer and similar composition light or heat are hardened.

【0074】

Among these, with alone, or 2 kinds or more mixing polyurethane resin, polyester resin, acrylic resin, epoxy resin, urea resin, epoxy phenol urea resin, Resol resin, etc it is desirable to use.

【0075】

As for content of these polymer 20 - 98 weight % are desirable vis-a-vis composition of all primer layer, it is a more preferably 40~95weight %.

【0076】

In addition, it is desirable in primer layer to contain crosslinking agent in order to grant solvent resistance.

【0077】

As crosslinking agent, it is possible even with combination of the above-mentioned resin, for example epoxy resin and amino resin (Such as urea resin, melamine resin, benzoguanamine resin), but above that also combination is possible in isocyanate compound and hydroxy group-containing compound.

【0078】

そのようなイソシアネート化合物としては、例えばパラフェニレンジイソシアネート、2,4-または、2,6-トルイレンジイソシアネート(TDI)、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、トリレンジイソシアネート(TODI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、水素化キシリレンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート(MXDI)、リジンジイソシアネート(LDI)(別名 2,6-ジイソシアネートメチルカプロレート)、水素化 MDI(別名 4,4'-メチレンビス(シクロヘキシリイソシアネート))、水素化 TDI(別名メチルシクロヘキサン 2,4(2,6)-ジイソシアネート)、水素化 XDI(別名 1,3-(イソシアネートメチル)シクロヘキサン)、イソホロンジイソシアネート(IPI)、ジフェニルエーテルジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(TMDI)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ポリメチレンフェニルイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート(DDI)、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス(イソシアネートフェニル)チオフォスフェート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、リジンエステルトリイソシアネート、1,6,11-ウンデカントリイソシアネート、1,8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビシクロヘプタントリイソシアネートなどや、ポリイソシアネート類の高アルコールアダクト体、あるいはポリイソシアネート類の重合体が挙げられる。

【0079】

また上記のイソシアネート化合物をメタノール、エタノール、メチルエチルケトオキシム、フェノール、 ϵ -カプロラクタムなどでブロックしたブロックドイソシアネートも同様に使用できる。

【0080】

これらのイソシアネート化合物と反応できる、水酸基を有する化合物としては例えばエポキシ樹脂、フェノール樹脂、レゾール樹脂、水酸基含有ポリウレタン、アクリル樹脂、水酸基含有モノマーまたはオリゴマーが挙げられる。

【0081】

これらの架橋剤の含有量は全プライマー層組成物に対して 20~70 重量%が好ましく、より好ましくは 30~60 重量%である。

【0082】

さらにこれらの反応を促進する触媒として酸や有機スズ化合物などを添加したり、塗工性を改良する目的で、界面活性剤を添加することも任意である。

Alias 4 and 4'-methylene bis (cyclohexyl isocyanate). hydrogenation TDI (Alias methylcyclohexane 2,4 (2 and 6)-diisocyanate), hydrogenation XDI (Alias 1 and 3-(isocyanate methyl) cyclohexane), isophorone diisocyanate (IPI), the diphenylether diisocyanate, trimethyl hexamethylene diisocyanate (TMDI), tetramethyl xylylene diisocyanate, polymethylene phenyl isocyanate, dimer acid diisocyanate (DDI), triphenylmethane triisocyanate, tris (isocyanate phenyl) thiophosphate, tetramethyl xylylene diisocyanate, lysine ester triisocyanate, 1,6,11-undecane triisocyanate, 1,8-diisocyanate-4-isocyanate methyl octane, 1,3,6-hexamethylene triisocyanate, bicyclo heptane triisocyanate etc and, you can list the higher alcohol adduct, of polyisocyanate or polymer of polyisocyanate. As that kind of isocyanate compound, for example paraphenylene diisocyanate, 2,4- or, 2 and 6-toluene diisocyanate (TDI), 4 and 4-diphenylmethane diisocyanate (MDI), toluene diisocyanate (TODI), xylylene diisocyanate (XDI), hydrogenated xylylene diisocyanate, cyclohexane diisocyanate, meta xylylene diisocyanate (MXDI), lysine diisocyanate (LDI) (Alias 2 and 6-diisocyanate methyl caprolactam), the hydrogenation MDI

【0079】

In addition also blocked isocyanate which block is done can use the above-mentioned isocyanate compound in same way with methanol, ethanol, methylethyl ketooxime, phenol, ϵ -caprolactam etc.

【0080】

It can react with these isocyanate compound, you can list for example epoxy resin, phenolic resin, Resol resin, hydroxy group-containing polyurethane, acrylic resin, hydroxy group-containing monomer or oligomer as compound which possesses hydroxy group.

【0081】

As for content of these crosslinking agent 20 - 70 weight % are desirable vis-a-vis all primer layer composition, it is a more preferably 30~60 weight %.

【0082】

Furthermore with objective which adds acid and organotin compound etc as catalyst which promotes these reactions, improves coating property, also the fact that boundary surfactant is added is option.

【0083】

また印刷版の露光部はプライマー層が露出し画線部となるために、このプライマー層中に染料、顔料などの添加剤を含有させて検版性を向上させることが好ましい。

この場合の染料、顔料は感熱層と異なる色相であれば、どのようなものでも使用できるが、緑色、青色、紫色系の染料および顔料が好ましい。

【0084】

上記のプライマー層を形成するための組成物は、ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジオキサンなどの適当な有機溶剤に溶解させることによって組成物溶液として調達される。

かかる組成物溶液を基板上に均一に塗布し必要な温度で必要な時間加熱することにより、プライマー層は形成される。

【0085】

プライマー層の厚さは被膜層にして $0.5\text{~}50\text{g/m}^2$ が好ましく、より好ましくは $1\text{~}10\text{g/m}^2$ である。

厚さが 0.5g/m^2 よりもうすいと基板表面の形態欠陥および化学的悪影響の遮断効果が劣り、 50g/m^2 よりも厚いと経済的見地から不利となるので上記の範囲が好ましい。

【0086】

最上層のシリコーンゴム層としては、従来の水なし平版のシリコーン組成物が全て使用できる。

【0087】

このようなシリコーンゴム層は線状オルガノポリシロキサン(好ましくはジメチルポリシロキサン)をまばらに架橋することにより得られるものであり、代表的なシリコーンゴム層は、次式(I)に示されるような繰り返し単位を有するものである。

【0088】

【化 1】

【0083】

In addition primer layer exposes exposed part of printing plate and because it becomes image line part , containing dye , pigment or other additive in this primer layer , inspection edition characteristic it is desirable to improve.

As for dye , pigment in this case if it is a heat sensitive layer and a different hue , you can use any kind of ones, but, dye and pigment of green color , blue . violet type is desirable.

【0084】

composition in order to form above-mentioned primer layer purchasing is done by fact that it melts in dimethylformamide , methylethyl ketone , methyl isobutyl ketone , dioxane or other suitable organic solvent as composition solution .

This composition solution on base sheet application is done in uniform and primer layer is formed by required time heating with necessary temperature .

【0085】

thickness of primer layer $0.5 - 50 \text{ g/m}^{2 </sup>}$ are desirable with as coating layer ,it is a more preferably $1\text{~}10\text{g/m}^{2 </sup>}$.

When thickness when it is thin in comparison with $0.5 \text{ g/m}^{2 </sup>}$ form defect of base sheet surface and shielding effect of chemical adverse effect being inferior, it is thick in comparison with $50 \text{ g/m}^{2 </sup>}$, because it becomes disadvantageous from economical viewpoint , above-mentioned range is desirable.

【0086】

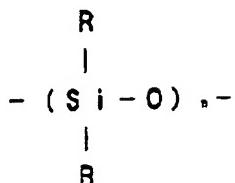
As silicone rubber layer of topmost layer , all you can use silicone composition of the conventional waterless planographic .

【0087】

As for silicone rubber layer a this way being something which is acquired the linear state organopolysiloxane (preferably dimethyl polysiloxane) sparsely by crosslinking doing, as for representative silicone rubber layer , it is something which possesses kind of repeat unit which is shown in the next formula (I) .

【0088】

【Chemical Formula 1】



(I)

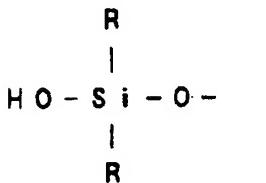
(ここで n は 2 以上の整数である。R は炭素数 1~10 のアルキル、アリール、あるいはシアノアルキル基である。全体の R の 40%以下がビニル、フェニル、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化フェニルであり、R の 60%以上がメチル基であるものが好ましい。また鎖末端もしくは側鎖の形で分子鎖中に少なくとも一つ以上の水酸基を有する。)本発明の印刷版に適用するシリコーンゴム層の場合には次に示すような縮合型の架橋を行なうシリコーンゴム(RTV、LTV シリコーンゴム)を用いることができる。

このようなシリコーンゴムとしてはオルガノポリシリキサン鎖の R の一部が H に置換されたものが使用できるが、通常(I)と(II)、(IV)で表される末端基どうしの縮合によって架橋される。

これにさらに過剰の架橋剤を存在させる場合もある。

【0089】

【化 2】



(II)

In case of silicone rubber layer which is applied to printing plate of (n is integer of 2 or more here. R is alkyl , aryl , or cyanoalkyl group of carbon number 1~10. 40% or less of R of entirely being vinyl , phenyl , vinyl halide , halogenation phenyl , those where 60%or more of R is methyl group are desirable. In addition in form of chain end or side chain it possesses the hydroxy group of at least one in molecular chain .) this invention ,silicone rubber (RTV, LTVsilicone rubber) which does crosslinking of kind of condensation type which is shownnext can be used.

You can use those where portion of R of organopolysiloxane chain issubstituted to H as silicone rubber a this way, but crosslinking it isdone with condensation of endgroup which usually (II) with (III), isdisplayed with (IV).

When furthermore crosslinking agent of excess it exists in this, it is.

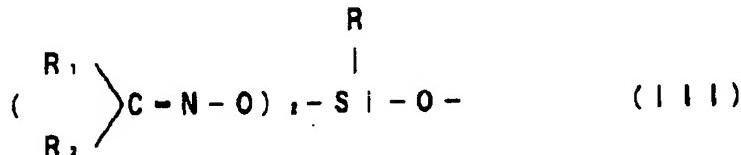
【0089】

【Chemical Formula 2】

(III)

【化 3】

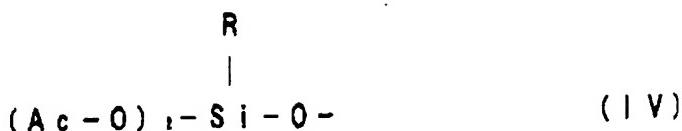
【Chemical Formula 3】



(III)

【化 4】

【Chemical Formula 4】



(ここでRは式(I)で説明したRと同様であり、R₁、R₂はI価の低級アルキル基であり、Acはアセチル基である。)

このような縮合型の架橋を行うシリコーンゴムには、スズ、亜鉛、鉛、カルシウム、マンガンなどの金属カルボン酸塩、例えばラウリン酸ジブチルズ、スズ(II)オクトエート、ナフテン酸塩など、あるいは塩化白金酸のような触媒が添加される。

【0090】

これらの組成物の他に、アルケニルトリアルコキシランなどの公知の接着性付与剤を添加することや、縮合型シリコーンゴム層の組成物である水酸基含有オルガノポリシロキサン、加水分解性官能基含有シラン(もしくはシロキサン)を添加することも任意であり、またゴム強度を向上させる目的で、シリカなどの公知充填剤を添加することも任意である。

【0091】

さらに、本発明においては、上述の縮合型シリコーンゴムの他に、付加型のシリコーンゴムを用いることも可能である。

【0092】

付加型のシリコーンゴムとしては、下記に示すようにSi-H結合を有するハイドロジェンポリシロキサンとCH=CH結合を有するビニルポリシロキサンを白金系の触媒で架橋硬化させたものが好ましく用いられる。

【0093】

(As for R being similar to R which is explained with Formula (I), as for R₁, R₂ with lower alkyl group of monovalent, as for the Ac it is a acetyl group here.)

tin, zinc, lead, calcium, manganese or other metal carbonate, for example lauric acid dibutyl tin, tin (II) octanoate, naphthenate etc, or catalyst like chloroplatinic acid is added in the silicone rubber which does crosslinking of condensation type a this way.

[0090]

adhesion-providing agent of alkenyl trialkoxysilane or other public knowledge is added to other than these composition, adding the hydroxy group-containing organopolysiloxane, hydrolyzable functional group-containing silane (Or siloxane) which is a composition of condensation type silicone rubber layer with option, in addition the rubber strength with objective which improves, also fact that silica or other public knowledge filler is added is option.

[0091]

Furthermore, regarding to this invention, also it is possible to use the silicone rubber of addition type for other than above-mentioned condensation type silicone rubber.

[0092]

As silicone rubber of addition type, as shown on description below, those which crosslink curing are done can use hydrogen polysiloxane which possesses Si-H connection and vinyl polysiloxane which possesses CH=CH connection desirably with the platinum type catalyst.

[0093]

(1) 1分子中にケイ素原子に直接結合したアルケニル基(好ましくはビニル

(1) 1 minute 1 molecule [kei] silicon atom connection direct bond [arukeniru] basic jp11 it is desirable [biniru]

基)を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサン 100重量部 (2) 1分子中に少なくともSiH基を2個有するオルガノハイドロジェンポ

Basis) at least two organopolysiloxane 100parts by weight which it possesses (2) 2 it possesses the SiH group at least in 1 molecule, [oruganohaidorojenpo]

リシロキサン

0. 1~1000重量部

jp9 siloxane	0.1 - 1000 weight sections
(3)付加触媒	0. 00001~10重量部
(3) addition catalyst	0.00001 - 10 weight sections

成分(1)のアルケニル基は分子鎖末端、中間のいずれにあってもよく、アルケニル基以外の有機基としては置換もしくは非置換のアルキル基、アリール基である。

成分(1)は水酸基を微量有していてもよい。

成分(2)は成分(1)と反応してシリコーンゴム層を形成するが、感熱層に対する接着性の付与の役割を果たす。

成分(2)の水素基は分子鎖末端、中間のいずれにあってもよく、水素以外の有機基としては成分(1)と同様のものから選ばれる。

成分(1)と成分(2)の有機基はインキ反発性の向上の点で総じて基数の60%以上がメチル基であることが好ましい。

成分(1)および(2)の分子構造は直鎖状、環状、分枝状のいずれでもよく、どちらか少なくとも一方の分子量が1000を超えることがゴム物性の面で好ましく、さらに成分(2)の分子量が1000を超えることが好ましい。

成分(1)としては、 α, ω -ジビニルポリジメチルシリキサン、両末端メチル基の(メチルビニルシリキサン)(ジメチルシリキサン)共重合体などが例示され、成分(2)としては、両末端水素基のポリジメチルシリキサン、 α, ω -ジメチルポリメチルハイドロジェンシリキサン、両末端メチル基の(メチルハイドロジェンシリキサン)(ジメチルシリキサン)共重合体、環状ポリメチルハイドロジェンシリキサンなどが例示される。

成分(3)の付加触媒は、公知のものの中から任意に選ばれるが、特に白金系の化合物が好ましく、白金単体、塩化白金、塩化白金酸、オレフィン配位白金などが例示される。

これらの組成物の硬化速度を制御する目的で、テトラシクロ(メチルビニル)シリキサンなどのビニル基含有のオルガノポリシリキサン、炭素-炭素三重結合含有のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、ブロピレングリコールモノメチルエーテルなどの架橋抑制剤を添加することも可能である。

Is good to whichever of molecular chain end , intermediate being a alkenyl group of component (1). it is a substituted or unsubstituted alkyl group , aryl group as organic group other than alkenyl group .

hydroxy group trace amount it is possible to have possessed component (1).

component (2) component (1) with reacting, forms silicone rubber layer . but the role of grant of adhesiveness for heat sensitive layer is carried out.

To whichever of molecular chain end , intermediate may be a hydrogen group of component (2), as organic group other than hydrogen component (1) with from similar ones is chosen.

component (1) with as for organic group of component (2) it is desirable for 60% or more of generally cardinal number to be methyl group in point of improvement of ink repellency .

molecular structure of component (1) and (2) is good straight chain , cyclic . branched whichever, either one it is desirable in aspect of rubber property for molecular weight of at least one to exceed 1000. furthermore it is desirable for molecular weight of component (2) to exceed 1000.

component (1) as, the;al and the;oa -divinyl poly dimethylsiloxane , both ends methyl group (methyl vinyl siloxane) (dimethylsiloxane) copolymer etc are illustrated, poly dimethylsiloxane . :al of both ends hydrogen group and the:oa -dimethyl poly methyl hydrogen siloxane , both ends methyl group (methyl hydrogen siloxane) (dimethylsiloxane) copolymer . cyclic poly methyl hydrogen siloxane etc are illustrated component (2) as.

Addition catalyst of component (3) from midst of those of the public knowledge is chosen in option , but compound of especially platinum-based isdesirable, platinum unit , platinum chloride , chloroplatinic acid , olefin coordination platinum etc is illustrated.

With objective which controls curing rate of these composition . also it ispossible to add alcohol , acetone , methylethyl ketone , methanol , ethanol , propylene glycol monomethyl ether or other crosslinking suppressant of organopolysiloxane . carbon-carbon triple bond content of tetra cyclo (methyl vinyl) siloxane or other vinyl group-containing .

これらの組成物は、3成分を混合した時点において付加反応が起き、硬化が始まるが、硬化速度は反応温度が高くなるに従い急激に大きくなる特徴を有する。

故に組成物のゴム化までのポットライフを長くし、かつ感熱層での硬化時間を短くする目的で、組成物の硬化条件は、基板、感熱層の特性が変わらない範囲の温度条件で、かつ完全に硬化するまで高温に保持しておくことが、感熱層との接着力の安定性の面で好ましい。

【0094】

これらの組成物の他に、感熱層との接着性向上させる目的で前述の公知のシランカップリング剤を添加することも有効である。

【0095】

これ以外にも、縮合型シリコーンゴム層の組成物である水酸基含有オルガノポリシロキサン、加水分解性官能基含有シラン(もしくはシロキサン)を添加することも任意であり、またゴム強度を向上させる目的で、シリカなどの公知の充填剤を添加させることも任意である。

【0096】

これら、シリコーンゴム層の膜厚は $0.5\sim50\text{g}/\text{m}^2$ が好ましく、さらに好ましくは $0.5\sim10\text{g}/\text{m}^2$ である。

膜厚が $0.5\text{g}/\text{m}^2$ よりも小さい場合には、印刷版のインキ反発性が低下しやすく、 $50\text{g}/\text{m}^2$ よりも大きい場合には、経済的見地から不利である。

【0097】

以上説明されたように構成された水なし平版印刷版原版の表面のシリコーンゴム層を保護するなどの目的で、シリコーンゴム層の表面にプレーンまたは凹凸処理した薄い保護フィルムをラミネートしたり、特開平5-323588号公報に記載の現像溶媒に溶解するような、ポリマー塗膜を形成することも可能である。

【0098】

特に、保護フィルムをラミネートした場合には、保護フィルム上からレーザー露光を行い、その後保護フィルムを剥離することによって印刷版上にパターンを形成する、いわゆる剥離現像を

As for these composition, addition reaction occurs in time point which mixes 3 component,hardening starts, but curing rate as reaction temperature becomes high, has the feature which becomes suddenly large.

pot life to rubber conversion of composition is made long in reason,with objective which at same time makes curing time on heat sensitive layer short, as for curing condition of composition , until with temperature condition of the range where characteristic of base sheet , heat sensitive layer does not change, at same time it hardens completely, it is desirable in aspect of stability of adhesion strength of heat sensitive layer to keep in high temperature .

【0094】

To other than these composition , adhesiveness of heat sensitive layer also it is effective to add silane coupling agent of aforementioned public knowledge with objective which improves.

【0095】

In addition to this, adding hydroxy group-containing organopolysiloxane , hydrolyzable functional group-containing silane (Or siloxane) which is a composition of condensation type silicone rubber layer with option , in addition rubber strength with objective which improves,also fact that filler of silica or other public knowledge is added is option .

【0096】

These, membrane thickness of silicone rubber layer $0.5\sim50\text{ g}/\text{m}^2$ is desirable, furthermore it is a preferably $0.5\sim10\text{ g}/\text{m}^2$.

When membrane thickness when it is small in comparison with $0.5\text{ g}/\text{m}^2$, the ink resilience of printing plate is easy to decrease, in comparison with $50\text{ g}/\text{m}^2$, it is disadvantageous from economical viewpoint .

【0097】

As above explained, also it is possible to melt in development solvent which laminates thin protective film where with or other objective which protects silicone rubber layer of surface of waterless planographic printing plate original which configuration is done,plane or roughening it did in surface of silicone rubber layer , states in the Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-323588 disclosure , to form polymer coating .

【0098】

Especially, when protective film is laminated, laser exposure is done from on the protective film , after that protective film by fact that it peels off pattern is formed on printing plate , also it is possible to form printing plate by fact that so-called

を行うことによって印刷版を形成することも可能である。

【0099】

本発明における水なし平版印刷版の製造方法について説明する。

基板上にリバースロールコーテー、エアナイフコーテー、メヤバーコーターなどの通常コーテーあるいはホエラーのような回転塗布装置を用い、必要に応じてプライマー層組成物を100~300 deg Cで数分間熱硬化した後、感熱層組成物塗液を塗布、50~180 deg Cで数分間熱硬化、または光硬化し、シリコーンゴム層組成物塗液を塗布、50~200 deg Cの温度で数分間処理してゴム硬化させて形成する。

その後、必要に応じて保護フィルムをラミネートするか、あるいは保護層を形成する。

【0100】

このようにして得られた直描型水なし平版印刷版原版を、保護フィルムを剥離してから、または保護フィルム上からレーザー光で画像上に露光する。

【0101】

露光には通常レーザー光が使用されるが、この時の光源としては発信波長が300nm~1500nmの範囲にあるArイオンレーザー、Krイオンレーザー、He-Neレーザー、He-Cdレーザー、ルビーレーザー、ガラスレーザー、半導体レーザー、YAGレーザー、チタンサファイアレーザー、色素レーザー、窒素レーザー、金属蒸気レーザーなどの種々のレーザーが使用できる。

なかでも半導体レーザーは、近年の技術的進歩により、小型化し、経済的にも他のレーザー光源よりも有利であるので好ましい。

【0102】

上記の方法で露光された直描型水なし平版印刷版は、必要に応じて剥離現像、または通常の溶剤現像処理される。

【0103】

本発明で用いられる現像液としては、例えば水や、水に下記の極性溶媒を添加したものや、脂肪族炭化水素類(ヘキサン、ヘプタン、「アイソパ-*E*、G、H」(ESSO 製イソパラフィン系炭化水素の商品名)、ガソリン、灯油など)、芳香族炭化水

exfoliation development is done.

【0099】

You explain concerning manufacturing method of waterless planographic printing plate in this invention .

according to need primer layer composition with 100 - 300 deg C several minutes thermal curing after doing. several minutes thermal curing , or the photocuring doing heat sensitive layer composition coating liquid with application , 50~180 deg C making use of spin coating device reverse roll coater , air knife coater , [meeyabaakootaa] or other usually like coater or Weller on base sheet . several minutes treating silicone rubber layer composition coating liquid with temperature of application . 50~200 deg C and rubber curing doing itforms.

After that. it laminates according to need protective film , or forms protective layer .

【0100】

direct drawing type waterless planographic printing plate original which it acquires this way, after peelingoff. or from on protective film with laser light it exposes protective film on the image .

【0101】

laser light it is used for exposure usually you can use Arion laser . Krion laser , He-Nelaser , He-Cd laser , ruby laser , glass laser , semiconductor laser , YAGlaser , titanium sapphire laser , dye laser , nitrogen laser , metal vapor laser or other various laser which for range of 300 nm~1500nm has dispatching wavelength , but as light source at time of this .

And miniaturization to do semiconductor laser . among them with technical progressof recent years. because in comparison with other laser light source it isprofitable in economical , it is desirable.

【0102】

direct drawing type waterless planographic printing plate which is exposed with above-mentioned method is treated, according to need exfoliation development or conventional solvent development .

【0103】

Those which add below-mentioned polar solvent to for example water and thewater as developer which is used with this invention . aliphatic hydrocarbons (hexane , heptane , "Isobar E . G. H " (tradename of ESSO make isoparaffin hydrocarbon), such as gasoline , illuminating oil), aromatic

素類(トルエン、キシレンなど)、ハロゲン化炭化水素類(トリクロレンなど)など少なくとも1種類以上の混合溶媒に下記の極性溶媒を少なくとも1種類添加したものが好ましく用いられる。

【0104】

アルコール類(メタノール、エタノール、プロパンール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオールなど)

エーテル類(エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコール-2-エチルヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなど)

エステル類(酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートなど)

カルボン酸(2-エチル酪酸、カプロン酸、カプリル酸、2-エチルヘキサン酸、カプリン酸、オレイン酸、ラウリル酸など)

また上記の現像液組成には、公知の界面活性剤を添加することも自由に行われる。

また、さらにアルカリ剤、例えば炭酸ナトリウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジグリコールアミン、モノグリコールアミン、トリエタノールアミン、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、水酸化カリウム、ホウ酸ナトリウムなどを添加することもできる。

【0105】

また、これらの現像液にはクリスタルバイオレット、ビクトリアピュアブルー、アストラゾンレッドなど公知の塩基性染料、酸性染料、油溶性染料を添加して、現像と同時に画像部の染色化を行うことができる。

【0106】

hydrocarbons (Such as toluene , xylene), such as halogenated hydrocarbons (Such as trichloroethylene) at least 1 kind are added those which can use below-mentioned polar solvent for mixed solvent of at least 1 kind desirably.

【0104】

alcohols (Such as methanol , ethanol , propanol , ethyleneglycol , diethylene glycol , triethylene glycol , polyethylene glycol , propylene glycol , dipropylene glycol , tripropylene glycol , polypropylene glycol , 1, 3- butylene glycol , 2, 3- butylene glycol , hexylene glycol , 2- ethyl -1, 3-hexanediol)

ethers (Such as ethyleneglycol monoethyl ether , diethylene glycol monoethyl ether , diethylene glycol mono butyl ether , diethylene glycol mono hexyl ether , diethylene glycol -2- ethylhexyl ether , triethylene glycol monoethyl ether , tetraethylene glycol monoethyl ether , propylene glycol monomethyl ether , dipropylene glycol monomethyl ether , tripropylene glycol monomethyl ether , dioxane , tetrahydrofuran)

esters (Such as ethylacetate , butyl acetate , methyl lactate , ethyl lactate , butyl lactate , ethylene glycol monomethyl ether acetate , diethylene glycol monomethyl ether acetate , diethylene glycol monoethyl ether acetate)

carboxylic acid (Such as 2 -ethylbutyric acid , caproic acid , caprylic acid , 2 -ethyl hexanoic acid , capric acid , oleic acid , lauric acid)

In addition, also adding publicly known surfactant is done freely in the above-mentioned developer composition .

In addition, furthermore it is possible also to add alkali agent , for example sodium carbonate , monoethanolamine , diethanolamine , diglycol amine , monoglycol amine , triethanolamine , sodium silicate , potassium silicate , potassium hydroxide , sodium borate etc.

【0105】

In addition, adding basic dye , acidic dye , solvent dye of public knowledge such as Crystal Violet , Victoria Pure Blue , [asutorazonreddo] to these developer , it is possible to do dyeing conversion of image part simultaneously with development.

【0106】

現像する際には、これらの現像液を不織布、脱脂綿、布、スポンジなどに含浸させて版面を拭き取ることによって、現像することができる。

【0107】

また、現像には 特開昭 63-163357 に記載されているような自動現像記を用い、上記の現像液で版面を処理した後に水道水などでシャワーしながら回転ブラシで版面を擦ることによって、好適に現像することができる。

【0108】

上記の現像液に代えて、温水や水蒸気を版面に噴射することによっても現像が可能である。

【0109】

【実施例】

以下実施例によって本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0110】

[実施例 1] 厚さ 0.15mm の脱脂したアルミ板上に下記の組成からなるプライマー液をバーコーターを用いて塗布し、200 deg C で 2 分間乾燥し、膜厚 4g/m² のプライマー層を塗布した。

【0111】

(a))ポリウレタン樹脂(サンプレンLQ-T1331								三洋化成工業(株)製 90重量部
(A)	Sanprene LQ-T1331) polyurethane resin								Sanyo Chemical Industries Ltd. (DB 69-053-8137) make 90 parts by weight
(b))ブロックドイシシアネート(タケネートB830								武田薬品(株)製 35重量部
B	Takenate B830) [burokkudoishishianeeto]								Takeda Chemical Industries Ltd. (DB 69-053-8228) make 35 parts by weight
(c))エポキシ・フェノール・尿素樹脂(SJ9372								関西ペイント(株)製 8重量部
(C)	SJ9372) epoxy *phenol *urea resin								Kansai Paint Co. Ltd. (DB 69-057-2714) make 8 parts by weight
(d)	ジメチル	ホルムアミ	ド						725重量部
	_____	_____	_____						_____

When developing, impregnating these developer in nonwoven fabric , absorbent cotton . fabric , sponge , etc you can develop by fact that it wipes off printing plate surface .

[0107]

In addition, after treating printing plate surface with above-mentioned developer .making use of automatic development kind of description which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 63-163357 to development, while doing shower with such as tap water . by fact that it rubs printing plate surface with rotating brush , you can develop ideally.

[0108]

Replacing to above-mentioned developer , warm water and water vapor in the printing plate surface development is possible even by fact that spray it does.

[0109]

[Working Example(s)]

this invention furthermore is explained in detail with below Working Example . but this invention is not something which is limited in these.

[0110]

degreasing of [Working Example 1] thickness 0.15mm application it did primer liquid which consists of below-mentioned composition on aluminum sheet which is done making use of the bar coater , 2 min dried with 200 deg C, application did primer layer of the membrane thickness 4g/m²².

[0111]

D	dimethyl	[horumuami]	[do]						725 weight sections
---	----------	-------------	------	--	--	--	--	--	---------------------

続いてこの上に下記の感熱層組成物をバーコーターを用いて塗布し、150 deg Cで1分間乾燥し、膜厚 1g/m² の感熱層を設けた。

Consequently application it did below-mentioned heat sensitive layer composition on this making use of bar coater , 1 minute dried with 150 deg C, provided the heat sensitive layer of membrane thickness 1g/m².

その後版全面にメタルハライドランプ(アイドルフイン 2000、岩崎電気(株)製)を用いて 1000mJ/cm² の紫外光を照射し、架橋反応を進行させた。

After that ultraviolet of 1000 mJ/cm² was irradiated to edition entire surface making use of metal halide lamp (idle fin 2000, Iwasaki Electric Co. Ltd. (DB 69-053-5752) make), crosslinking reaction was advanced.

【0112】

(a)カーボンブラック分散アクリル樹脂 30 重量部

【0112】

(a) carbon black dispersed acrylic resin 30parts by weight

(内カーボンブラック 15 重量部)(b)エポキシアクリレート樹脂(リポキシ VR-90、昭和高分子(株)製) 50 重量部

(Inside carbon black 15parts by weight) (b) epoxy acrylate resin (Ripox VR-90, Showa Highpolymer Co. Ltd. (DB 69-069-1779) make) 50 parts by weight

(c)共重合ポリエステル樹脂(バイロン 300、東洋紡(株)製)

(c) copolyester resin (Vylon 300, Toyobo Co. Ltd. (DB 69-053-8160) make)

12 重量部

12 parts by weight

(d)エポキシ樹脂(エピコート 1007、油化シェルエポキシ(株)製)

(d) epoxy resin (Epikote 1007, Yuka Shell Epoxy K.K. (DB 69-068-8882) make)

3 重量部

3 parts by weight

(d)ベンゾフェノン 4 重量部

(d) benzophenone 4 parts by weight

(e) 4, 4' -ビスジメチルアミノベンゾフェ						1 重量部
(E) 4 and 4 ' - [bisujimechiruaminobenzofe]						1 weight section
(f)ジメチルホルムアミ	ド					500重量部
(F) [jimechiruhorumuami]	[do]					500 parts by weight
(g)エチルセロソルブ						500重量部
(G) ethyl cellosolve						500 parts by weight

続いてこの上に下記の組成を有するシリコーンゴム層組成物をバーコーターを用いて塗布し、200 deg Cで2分間乾燥後し、膜厚 2g/m² のシリコーンゴム層を設けた。

Consequently silicone rubber layer composition which possesses below-mentioned composition on this application was done making use of bar coater , 2 min dryinghind-wings, silicone rubber layer of membrane thickness 2g/m² was provided with 200 deg C.

【0113】

【0113】

(a)ビニル基含有ポリシロキサン(末端水酸基)

90重量部

(A) vinyl group containing polysiloxane (terminal hydroxyl group)

90 weight parts by weight

(b) ハイドロジエンポリシロキサン		8重量部
(B) hydrogen polysiloxane		8 weight sections
(c) 硬化遮延剤		2重量部
(C) cure retardant		2 weight sections
(d) 触媒		0.2重量部
(D) catalyst		0.2 parts by weight
(e) DY39-067(接着成分)		0.8重量部
(E) D Y39 - 067 (tacky component)		0.8 parts by weight
(f) "アイソバーE"(エクソン化学(株)製		400重量部
Exxon Chemical Ltd. make(F) "Isobar E *		400 parts by weight

上記のようにして得られた積層板に、厚さ 8 μ m のポリエスチルフィルム“ルミラー”(東レ(株)製)をカレンダーローラーを用いてラミネートし、直描型水なし平版印刷版原版を得た。

[0114]

この後、この印刷版原版の“ルミラー”を剥離し、X-Y テーブルに装着した半導体レーザー(OPC-A001-mmm-FC、出力 0.75W、波長 780nm、OPTO POWER CORPORATION 製)を用いて、ビーム直径 20 μ m、露光時間 10 μ s で、パルス露光を行った。

この際、レーザーの出力を、(a)550mW、(b)500mW、(c)450mW、(d)400mW、(e)350mW、(f)300mW に変化させ、それぞれ 2 分間ずつ露光した。

[0115]

続いて上記露光済みの版を、水を含浸させた木綿パッドで版面を 60 回擦り、現像を行った。

ハンドローラーで水なし平版用インキ(Waterless S、ザ・インテック(株)製、赤)を、現像済みの版面全面に展開して、インキ着肉性を調べた。

[0116]

(a)から(f)の版面を観察し、インキの着肉している部分を感熱部分と判断し、版の感度を調べ

In laminated board which it acquires as description above. polyester film *Lumirror * (Toray Industries Inc. (DB 69-053-5422) make) of thickness 8:mu m was laminated making use of calendering roller , direct drawing type waterless planographic printing plate original was acquired.

[0114]

After this , "Lumirror * of this printing plate original it peeled off, it exposed with beam diameter 20:mu m , exposure time 10;mu s , pulse making use of semiconductor laser (OPC -A001-mmm-FC, output 0.75 W, wavelength 780nm , OPTO POWER corporation make)which is mounted in X-Ytable .

this occasion, output of laser , (a) 550 mW . (b) 500 mW . (c)450 mW . (d) 400 mW . (e) 350 mW . (f) changing in 300 mW , it exposed 2 min each respectively.

[0115]

Consequently above-mentioned exposed edition, printing plate surface 60 rubbing and development were done with cotton pad which impregnates water.

With hand roller developing ink (Waterless S, the *Intec Ltd. make, red) for waterless planographic , in developed printing plate surface entire surface .you inspected ink fixing property .

[0116]

printing plate surface of (f) was observed from (a), wearing meat of the ink portion which has been done was judged as

た。

尚、ここで言う版の感度とは、感熱部分のなかで、レーザーの出力が最低なものを指し、そのエネルギー値を表す。

結果を表 1 に示す。

【0117】

[実施例 2~3]、[比較例 1]

実施例 1において、感熱層中のエポキシアクリレート(VR-90)、共重合ポリエステル樹脂(バイロン 300)およびエポキシ樹脂(エピコート 1007)の配合量を表 1 のように代えた以外は全て同様にして版材を作製し、感度評価した。

結果を表 1 に示す。

【0118】

[実施例 4]実施例 1において、感熱層中のエポキシアクリレートをエポキシメタクリレート(デナコール DM-622、ナガセ化成工業(株)製)に代えた以外は全て同様にして版材を作製し、感度評価した。

結果を表 2 に示す。

【0119】

[実施例 5~6]実施例 4において、感熱層中のエポキシメタクリレート(DM-622)、共重合ポリエステル樹脂(バイロン 300)およびエポキシ樹脂(エピコート 1007)の配合量を表 2 のように代えた以外は全て同様にして版材を作製し、感度評価した。

結果を表 2 に示す。

【0120】

[実施例 7]実施例 1において、感熱層中のエポキシアクリレートをロジン変性マレイン酸樹脂(テスボール 1104、日立化成ポリマー(株)製)に代えた以外は全て同様にして版材を作製し、感度評価した。

結果を表 3 に示す。

【0121】

[実施例 8~9]実施例 7において、感熱層中のロジン変性マレイン酸樹脂(テスボール 1104)、共重合ポリエステル樹脂(バイロン 300)およびエポキシ樹脂(エピコート 1007)の配合量を表 3 のように代えた以外は全て同様にして版材を作製し、感度評価した。

結果を表 3 に示す。

heat sensitive portion . sensitivity of edition was inspected.

Furthermore sensitivity of edition referred to here, in heat sensitive portion ,output of laser minimum points to thing, displays with energy .

Result is shown in Table 1 .

【0117】

[Working Example 2 ~3] [Comparative Example 1]

In Working Example 1, epoxy acrylate in heat sensitive layer (VR-90), copolyester resin (Vylon 300) and other thanlike Table 1 replacing blended amount of epoxy resin (Epikote 1007), it produced the plate material with as all similar, sensitivity test did.

Result is shown in Table 1 .

【0118】

In [Working Example 4] Working Example 1, other than replacing epoxy acrylate in heat sensitive layer to the epoxy / methacrylate (Denacol DM- 622, Nagase Chemicals Ltd. (DB 69-109-0617) make), it produced plate material with as all similar, sensitivity test did.

Result is shown in Table 2 .

【0119】

In [Working Example 5~6] Working Example 4, epoxy methacrylate in heat sensitive layer (DM- 622), copolyester resin (Vylon 300) and otherthan like Table 2 replacing blended amount of epoxy resin (Epikote 1007), it produced plate material with as all similar, sensitivity test did.

Result is shown in Table 2 .

【0120】

In [Working Example 7] Working Example 1, other than replacing epoxy acrylate in heat sensitive layer to the rosin-modified maleic acid resin ([tesupooru] 1104, Hitachi Kasei Polymer Co. Ltd. (DB 69-069-0813) Ltd. make), it produced plate material with as all similar, sensitivity test did.

Result is shown in Table 3 .

【0121】

In [Working Example 8~9] Working Example 7, rosin-modified maleic acid resin in heat sensitive layer ([tesupooru] 1104), copolyester resin (Vylon 300) and otherthan like Table 3 replacing blended amount of epoxy resin (Epikote 1007), it produced plate material with as all similar, sensitivity test did.

Result is shown in Table 3 .

【0122】

[比較例 2]実施例 1において、感熱層塗液の組成を以下に示すものに代えた以外は全て同様に版材を作製し、感度評価した。

結果を表 4 に示す。

【0123】

(a)カーボンブラック														15重量部
(A) carbon black														15 weight parts by weight
(b)ニトロセルロース														12重量部
(B) nitrocellulose														12 heavy 2 parts by weight
(c)エポキシ樹脂(エピコート828、油化セルエポキシ(株)製) 37重量部														
(C) epoxy resin (Epikote 828, Yuka Shell Epoxy K.K. (DB 69-068-8882) make) 37 parts by weight														
(d)メラミン樹脂(ユーバン2061、三井東圧(株)製)														36重量部
(D) melamine resin (U-van 2061, Mitsui Toatsu KK make)														36 heavy 6 parts by weight
(e)ジメチルホルムアミ	ド													100重量部
(E) [jimechiruhorumuami]	[do]													100 parts by weight
(f)メチルイソブチルケ	ト													800重量部
(F) [mechiruisobuchiruke]	jp7													800 parts by weight

[比較例 3]実施例 1において、感熱層塗液の組成を以下に示すものに代えた以外は全て同様に版材を作製し、感度評価した。

結果を表 4 に示す。

【0124】

(a)カーボンブラック分散アクリル樹脂 30 重量部

In [Comparative Example 3] Working Example 1, other than replacing to those which show composition of heat sensitive layer coating liquid below all it produced plate material in same way, the sensitivity test did.

Result is shown in Table 4 .

【0124】

(a) carbon black dispersed acrylic resin 30parts by weight

		(内カーボンブラック15重量部)
		Inside [kaabonburakku] 15 weight parts by weight
(b)エポキシ樹脂(エピコート828		油化セルエポキシ(株)製) 35重量部

Epikote 828 (B) epoxy resin		Yuka Shell Epoxy K.K. (DB 69-068-8882) make) 35 parts by weight						
(c) メラミン樹脂(ユーバン2061		三井東圧(株)製)				35重量部		
U-van 2061 (C) melamine resin		Mitsui Toatsu KK make)				35 weight parts by weight		
(d)ジメチルホルムアミ	ド							100重量部
(D) [jimechiruhorumuami]	[do]							100 parts by weight
(e) メチルイソブチルケ	トン							800重量部
(E) [mechiruisobuchiruke]	ton							800 parts by weight

[実施例10]実施例1において、感熱層塗液の組成を以下に示すものに代えて、感熱層塗布乾燥後の紫外線を版面に照射する工程を無くした以外は全て同様に版材を作製し、感度評価した。

In [Working Example 10] Working Example 1, replacing to those which show composition of heat sensitive layer coating liquid below, other than losing step which irradiates ultraviolet light after heat sensitive layer coating and drying to printing plate surface all it produced plate material in sameway, sensitivity test did.

結果を表5に示す。

Result is shown in Table 5 .

【0125】

【0125】

(a)カーボンブラック分散アクリル樹脂)		30重量部 (内カーボンブラック15重量部													
(A) carbon black dispersed acrylic resin)		Inside [kaabonburakku] 15 weight sections30 weight sections													
(b) メタクリル酸(2)/メタクリル酸メチル(8)の共重合体のグリシジル															
glycidyl of copolymer of (B) methacrylic acid (2) /methyl methacrylate (8)															
メタクリレート付加物			68重量部												
methacrylate adduct			68 weight sections												
(c) 共重合ポリエステル樹脂(バイロン300、東洋紡(株)製) 1. 5重量部															
(C) copolyester resin (Vylon 300, Toyobo Co. Ltd. (DB 69-053-8160) make) 1.5 parts by weight															
(d)エポキシ樹脂(エピコー		ト1007	油化シェルエポキシ(株)製) 0. 5重量部												
epitaxy co- (D) epoxy resin		jp7 1007	Yuka Shell Epoxy K.K. (DB 69-068-8882) make) 0.5 parts by weight												
(e)ジメチルホルムアミド			100重量部												
(E) dimethylformamide			100 weight sections												
(f) メチルイソブチルケトン			800重量部												

(F) methyl isobutyl ketone		800 weight sections
----------------------------	--	---------------------

[実施例 11~12] 実施例 10において、感熱層中のメタクリル酸(2)/メタクリル酸メチル(8)の共重合体のグリジルメタクリレート付加物、共重合ポリエスチル樹脂およびエポキシ樹脂(エピコート 1007)の配合量を表 5 のように代えた以外は全て同様にして版材を作製し、感度評価した。

結果を表 5 に示す。

【0126】

感熱層中に C-O 結合およびエチレン性不飽和結合を有する化合物(エポキシアクリレート、エポキシメタクリレート、ロジン変性マレイン酸樹脂)を含む版はレーザー光を感知し、レーザー照射部のシリコーンゴム層が剥離しており、印刷版としての機能を有していることが判る。

また、C-O 結合含有ポリマーを感熱層に含有させることによっても同様の効果が得られる。

またニトロセルロースを含有する版と異なり、NO_x のような有害ガスを発生する事がない。

【0127】

【表 1】

In [Working Example 11~12] Working Example 10, glycidyl methacrylate adduct , copolyester resin of copolymer of methacrylic acid (2) /methyl methacrylate (8) in heat sensitive layer and other than like Table 5 replacing blended amount of the epoxy resin (Epikote 1007), it produced plate material with as all similar, sensitivity test did.

Result is shown in Table 5 .

【0126】

Edition which contains compound (epoxy acrylate , epoxy methacrylate , rosin-modified maleic acid resin) which possesses C-O connection and ethylenically unsaturated bond in heat sensitive layer perceives laser light , silicone rubber layer of laser illumination section has peeled off, it understands that it has possessed function as printing plate .

In addition, similar effect is acquired by also fact that the C-Obond-containing polymer is contained in heat sensitive layer .

In addition there are not times when detrimental gas like NO_x unlike edition which contains nitrocellulose , is generated.

【0127】

【Table 1】

表1

	高熱層の主要組成物（単位は重量部%）			強度（レーザーの出力、mW）						備考	
	カーボン繊維	VR-90	バインダ	1007	550	500	450	400	350	300	
織物1	1.5	5.0	1.2	3	○	○	○	○	○	○	
織物2	1.5	3.0	2.8	7	○	○	○	×	×	×	
織物3	1.5	1.0	4.4	1.1	○	○	○	×	×	×	
織物4	1.5	0	5.2	1.3	×	×	×	×	×	×	
					○	○	○	○	○	○	インキ着肉 × インキ反応

【表 2】

[Table 2]

表2

	感熱層の主要組成物（単位は重量部%）			感度（レーザーの出力、mW）						備考		
	トリニティアラク	DX-622	パバヤ300	1.5	2.0	3	5.0	500	450	400	350	300
基盤	4	1.5	5.0	1.2		3	○	○	○	○	○	x
感熱層	5	1.5	3.0	2.8	7	○	○	○	○	x	x	x
被覆層	6	1.5	1.0	4.4	11	○	×	×	×	x	x	x

【表3】

[Table 3]

表3

	感染層の主要組成物（単位は重量部%）				感度（レーザーの出力、mW）				備考	
	カーボンナノチューブ	チタニウム	バイオマス	ヒドロゲン	550	500	450	400	350	300
7	1.5	5.0	1.2	3	○	○	○	×	×	
8	1.5	3.0	2.8	7	○	○	○	×	×	
9	1.5	1.0	4.4	11	○	×	×	×	×	

【表4】

[Table 4]

表4

	被験物 (物質%)			感度 (レーザーの出力、mW)						備考
	カーボンラック	アクリル	パイン	550	500	450	400	350	300	
試験2	15	12	70	○	○	○	○	○	×	NO _x 発生
試験3	15	12	70	×	×	×	×	×	×	

【表5】

[Table 5]

表 5

試験番号 P(MA/MAA)のGMA量(%)	感熱層の主要組成物(単位は重量部%)			感度(レーザーの出力、mW)			備考				
	アクリル酸	P(MA/MAA)のGMA量	バイロジ300	1007	550	500	450	400	350	300	
10	1.5	6.7	1.5	0.5	○	○	○	○	○	×	
11	1.5	3.8	2.4	8	○	○	○	○	○	×	
12	1.5	1.0	4.5	1.5	○	○	×	×	×	×	

P(MA/MAA)のGMA量: メタクリル酸(2) / メタクリル酸(8) の共重合体のアリジルメタクリレート付加物

【0128】

【発明の効果】

本発明は、感熱層中に C-O 結合含有化合物を含有させることにより、レーザー照射時に NO_x

【0128】

[Effects of the Invention]

direct drawing type waterless planographic printing plate which does not have fact that NO_x occurs at

JP1999028871A

1999-2-2

の発生する事のない直描型水なし平版印刷版
が得られた。

time of laser illumination by containing C-Obond-containing
compound in heat sensitive layer .acquired this invention.